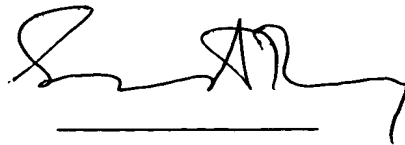


UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Susan ANTHONY BA, ACIS,

Director of RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross,  
Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group plc knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in the USA on 6 June 2003 under the number 60/476,166 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.



For and on behalf of RWS Group plc

The 1st day of December 2003



# THE UNITED STATES OF AMERICA

**TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME;**

**UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE**

**United States Patent and Trademark Office**

**October 24, 2003**

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

**APPLICATION NUMBER: 60/476,166**

**FILING DATE: June 06, 2003**



**By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

[signature]

**H. L. JACKSON  
Certifying Officer**

15915 U.S. PTO  
06/06/03

# PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number 238826US0PROV


INVENTOR(s)/APPLICANT(s)			
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
UNKNOWN			

☐ Additional inventors are named on separately numbered sheets attached hereto.

**TITLE OF THE INVENTION (280 CHARACTERS MAX)**

UNKNOWN

**CORRESPONDENCE ADDRESS**

  
**22850**

Phone: (703) 413-3000 Fax: (703) 413-2220

**ENCLOSED APPLICATION PARTS**

☒ Specification *Number of Pages:* 20 (German) 
 ☐ CD(s), Number  
☐ Drawing(s) *Number of Sheets:* ☐ Other (specify):

**METHOD OF PAYMENT**

☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.  
☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional Filing Fees  
☐ The Director is hereby authorized to charge filing fees and credit any overpayment to Deposit Account Number 15-0030

**PROVISIONAL \$160.00  
FILING FEE  
AMOUNT**

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☐ No.

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully Submitted,

[signature]

06-06-03  
DATE

Thomas W. Barnes, III  
Registration Number: 52,595

**PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY**

We claim:

1. A process for preparing at least one partial oxidation and/or ammoxidation product of a hydrocarbon by subjecting at least one saturated hydrocarbon H to a heterogeneously catalyzed dehydrogenation in the gas phase to form a product gas mixture A which comprises at least one partially dehydrogenated hydrocarbon H, leaving constituents present in the product gas mixture A, other than the saturated hydrocarbon H and other than the partially dehydrogenated hydrocarbon H therein, or partly or fully removing them to obtain a product gas mixture A', and subjecting product gas mixture A and/or product gas mixture A', as a constituent of a gas mixture B, to at least one heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation of the at least one partially dehydrogenated hydrocarbon H present in the product gas mixture A and/or product gas mixture A', which comprises subjecting the product gas mixture A, the product gas mixture A' and/or the gas mixture B, before the at least one heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation, to at least one mechanical separating operation by which solid particles present in these gas mixtures can be removed.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the saturated hydrocarbon H is propane, and the heterogeneously catalyzed partial oxidation of the partially dehydrogenated hydrocarbon H is the partial oxidation of propene to acrolein and/or acrylic acid.
3. A process as claimed in claim 1, wherein the saturated hydrocarbon H is isobutane, and the heterogeneously catalyzed partial oxidation of the partially dehydrogenated hydrocarbon H is the partial oxidation of isobutene to methacrolein and/or methacrylic acid.
4. A process as claimed in claim 1, wherein the saturated hydrocarbon H is propene [sic], and the heterogeneously catalyzed partial ammoxidation of the partially dehydrogenated hydrocarbon H is the partial ammoxidation of propene to acrylonitrile.
5. A process as claimed in claim 1, wherein the saturated hydrocarbon H is isobutane, and the heterogeneously catalyzed partial ammoxidation of the partially dehydrogenated hydrocarbon H is the partial ammoxidation of isobutene to methacrylonitrile.

Preparation of at least one partial oxidation and/or ammoxidation product of a hydrocarbon

The present invention relates to a process for preparing at least one partial oxidation and/or ammoxidation product of a hydrocarbon by subjecting at least one saturated hydrocarbon H to a heterogeneously catalyzed dehydrogenation in the gas phase to form a product gas mixture A which comprises at least one partially dehydrogenated hydrocarbon H, leaving constituents present in the product gas mixture A, other than the saturated hydrocarbon H and other than the partially dehydrogenated hydrocarbon H therein, or partly or fully removing them to obtain a product gas mixture A', and subjecting product gas mixture A and/or product gas mixture A', as a constituent of a gas mixture B, to at least one heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation of the at least one partially dehydrogenated hydrocarbon H present in the product gas mixture A and/or product gas mixture A'.

In this document, a heterogeneously catalyzed dehydrogenation refers to a dehydrogenation which proceeds endothermically and in which the primary by-product formed is hydrogen. It is carried out over solid catalysts which reduce the activation energy required for the thermal cleavage of a C-H bond. The heterogeneously catalyzed dehydrogenation differs from a heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation in that the latter is forced by oxygen present and water is formed as the primary by-product. In addition, a heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation proceeds exothermically.

In this context, a complete oxidation of a hydrocarbon means that all of the carbon present in this hydrocarbon is converted to oxides of carbon (CO, CO<sub>2</sub>).

Reactions with oxygen which deviate from this are partial oxidations and, in the presence of ammonia, partial ammoxidations.

The process described at the outset is known (cf., for example, DE-A 10219686, DE-A 10246119, DE-A 10245585, DE-A 10219685, EP-A 731077, DE-A 3313573, DE-A 10131297, DE-A 10211275, EP-A 117146, GB-A 2118939, US-A 4532365, US-A 3161670 and EP-A 193310) and is employed, inter alia, for preparing acrolein, acrylic acid and/or acrylonitrile from propane, methacrolein, methacrylic acid and/or methacrylonitrile from isobutane. The partial ammoxidation differs from the partial oxidation essentially by the presence of ammonia in the reaction mixture. Suitable choice of the ratio of NH<sub>3</sub> and O<sub>2</sub> can allow partial oxidation and partial ammoxidation also to be carried out in parallel, i.e. simultaneously. Addition of inert diluent gases keeps the reaction mixture of the partial oxidation and/or ammoxidation outside the explosion range.

In this process (in particular in accordance with the teaching of DE-A 3313573, EP-A 117146, GB-A 2118939, US-A 4532365 and US-A 3161670), either product gas mixture A as such and/or product gas mixture A', as a constituent of a gas mixture B, can be subjected to at least one heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation of the at least one partially dehydrogenated hydrocarbon H present in the product gas mixture A and/or product gas mixture A'.

In the simplest case, the product gas mixture A can be converted to the product gas mixture A' by partly or fully removing any steam present in the product gas mixture A. This can be effected, for example, by cooling the product gas mixture and partly or fully condensing out any steam present in it.

It will be appreciated that other constituents present in the product gas mixture A can also be removed to obtain a product gas mixture A'. For example, the product gas mixture A can be passed through a membrane, generally configured as a tube, which is permeable only for hydrogen present in the product gas mixture A, thus partly or fully removing hydrogen present in the product gas mixture A. CO<sub>2</sub> present in the product gas mixture A can be removed by conducting the product gas mixture A through an aqueous alkali solution. An alternative removal method is absorption/desorption (stripping) according to DE-A 10245585.

However, a disadvantage of the prior art processes is that neither the product gas mixture A nor the product gas mixture A' nor the gas mixture B, before the at least one heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation, [lacuna] subjected to a mechanical separating operation by which solid particles present in these gas mixtures can be removed from these gas mixtures. When an absorptive separating process is employed, the absorbent in some cases becomes saturated over time with solid particles. For example, in the course of stripping and/or desorbing, they can be entrained.

As a long-term in-house experiment found, surprisingly, this is disadvantageous in that, in the processes described at the outset, very fine particles of the solid catalyst this is disadvantages in that used for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation can be conveyed into the subsequent heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation, where they in some cases settle in the fixed catalyst bed used there.

The latter is disadvantageous in that a heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation, relative to the reaction stoichiometry, is normally carried out in the presence of an excess of oxygen.

In the presence of oxygen, catalysts suitable for a heterogeneously catalyzed dehydrogenation normally also catalyze complete combustion of hydrocarbons to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O (cf., for example, US-A 4788371) and the hydrogen-oxygen gas reaction of H<sub>2</sub> with O<sub>2</sub> to give H<sub>2</sub>O. Both of these are disadvantageous in that they lead either in an undesired manner to undesired reactant consumption in the heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation (which at the same times means, undesirably, additional heat formation) or harbors risks which can only be estimated with difficulty.

10 It is an object of the present invention to provide a more advantageous procedure which is suitable in particular for safe continuous operation over comparatively long periods (the on-stream time of catalysts for heterogeneously catalyzed partial oxidations and/or ammoxidations is generally a few years).

15 We have found that this object is achieved by a process for preparing at least one partial oxidation and/or ammoxidation product of a hydrocarbon by subjecting at least one saturated hydrocarbon H to a heterogeneously catalyzed dehydrogenation in the gas phase to form a product gas mixture A which comprises at least one partially dehydrogenated hydrocarbon H, leaving constituents present in the product gas  
20 mixture A, other than the saturated hydrocarbon H and other than the partially dehydrogenated hydrocarbon H therein, or partly or fully removing them to obtain a product gas mixture A', and subjecting product gas mixture A and/or product gas mixture A', as a constituent of a gas mixture B, to at least one heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation of the at least one partially  
25 dehydrogenated hydrocarbon H present in the product gas mixture A and/or product gas mixture A', which comprises subjecting the product gas mixture A, the product gas mixture A' and/or the gas mixture B, before the at least one heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation, to at least one mechanical separating operation by which solid particles present in these gas mixtures can be removed.

30 The process according to the invention is advantageous in particular when, in the process for heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation, product gas mixture A is used as such and/or product gas mixture A' is used which is obtained from product gas mixture A by partly or fully condensing out steam which is generally  
35 present therein.

Gas purification apparatus which employs a mechanical separating operation and is suitable in accordance with the invention is, for example, chamber separators, impingement separators and centrifugal separators, which utilize mass forces.  
40 However, it is also possible to employ acoustic separators for the process according to

the invention. Preference is given to aerocyclones. However, in a simple manner, the mechanical separating operation used in accordance with the invention may also be filtering. Useful filter layers include filter fabrics, porous filter compositions, paper web or oil-wetted metal filters. Electrostatic separators can also be employed in accordance with the invention. In the simplest manner, the gas mixture can even flow through an inert fixed bed in which very fine solid particles present in the gas mixture separate before the gas mixture reaches the catalyst for the heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation. In this document, the term "mechanical separating operation" is also intended to include spray apparatus in which the gas is exposed in cocurrent or in countercurrent to liquid droplets (for example of high-boiling organic liquids or of water) which are capable of absorbing solid particles present in the gas. The spray liquid is exchanged after a few recirculations, in order to prevent saturation with solid particles.

It will be appreciated that different mechanical separating operations connected in series can also be used in accordance with the invention.

Generally, the heterogeneously catalyzed dehydrogenation of the saturated hydrocarbon H is carried out in accordance with the invention (especially in the case of propane and/or isobutane) as described in DE-A 3313973, WO 01/96270, DE-A 10131297 or DE-A 10211275.

Since the heterogeneously catalyzed dehydrogenation reaction proceeds with decreasing volume, the conversion can be increased by reducing the partial pressure of the products. This can be achieved in a simple manner, for example by dehydrogenating under reduced pressure and/or by mixing in substantially inert diluent gases, for example steam, which normally constitutes an inert gas for the dehydrogenation reaction. A further advantage which generally results from dilution with steam is reduced carbonization of the catalyst used, since the steam reacts with carbon formed by the principle of coal gasification. Steam can also be used as a diluent gas in the downstream at least one oxidation and/or ammoxidation zone. However, steam can also be removed in a simple manner partly or fully from the product mixture A of the dehydrogenation (for example by condensing), which opens up the possibility, when further using the product mixture A' obtainable here in the at least one partial oxidation and/or ammoxidation, of increasing the proportion of the diluent gas N<sub>2</sub>. Further diluents suitable for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation are, for example, CO, methane, ethane, CO<sub>2</sub>, nitrogen and noble gases such as He, Ne and Ar. All diluents mentioned can be used either alone or in the form of highly differing mixtures. It is advantageous that the diluents mentioned are generally also suitable diluents in the at least one partial oxidation and/or ammoxidation. Inert diluents are in



## 5

particular diluents which behave inertly in the particular reaction (i.e. those of which less than 5 mol%, preferably less than 3 mol% and even better less than 1 mol%, is chemically changed). In principle, useful catalysts for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation are all dehydrogenation catalysts disclosed by the prior art. They can be divided roughly into two groups, i.e. into those which are of oxidic nature (for example chromium oxide and/or aluminum oxide) and into those which consist of at least one generally comparatively noble metal (for example platinum, palladium, tin, gold, silver) deposited on a generally oxidic support.

10 In other words, in accordance with the invention, all dehydrogenation catalysts can be used which are recommended in WO 01/96270, EP-A 731077, DE-A 10211275, DE-A 10131297, WO 99/46039, US-A 4 788 371, EP-A-0 705 136, WO 99/29420, US-A 4 220 091, US-A 5 430 220, US-A 5 877 369, EP-A-0 117 146, DE-A 199 37 196, DE-A 199 37 105 and DE-A 199 37 107. In particular, any of the catalysts according to  
15 example 1, example 2, example 3 and example 4 of DE-A 199 37 107 can be used.

These are dehydrogenation catalysts which contain from 10 to 99.9% by weight of zirconium dioxide, from 0 to 60% by weight of aluminum oxide, silicon dioxide and/or titanium dioxide and from 0.1 to 10% by weight of at least one element of the first or  
20 second main group, of an element of the third transition group, of an element of the eighth main group of the Periodic Table of the Elements, lanthanum and/or tin, with the proviso that the sum of the percentages by weight is 100% by weight.

To carry out the heterogeneously catalyzed dehydrogenation according to the  
25 invention, useful reactor types and process variants are in principle all of those disclosed in the prior art. Descriptions of such process variants are contained, for example, in all prior art documents cited with regard to the dehydrogenation catalysts.

A comparatively comprehensive description of dehydrogenation processes which are  
30 suitable in accordance with the invention is also contained in "Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A.

35 It is characteristic of the partial heterogeneously catalyzed dehydrogenation of saturated hydrocarbons that it proceeds endothermically. This means that the heat (energy) required for the attainment of the required reaction temperature has to be fed to the starting reaction gas mixture either before and/or in the course of the heterogeneously catalyzed dehydrogenation.

40

In addition, it is typical of heterogeneously catalyzed dehydrogenations of saturated hydrocarbons such as propane and isobutane, as a consequence of the high reaction temperatures required, that high molecular weight organic compounds having a high boiling point, up to and including carbon, are formed in small amounts and are deposited on the catalyst surface, thus deactivating it. In order to minimize this disadvantageous accompanying phenomenon, the reaction gas mixture which contains the saturated hydrocarbon H to be dehydrogenated and is to be passed at elevated temperature over the catalyst surface for heterogeneously catalyzed dehydrogenation can be diluted with steam. Depositing carbon is partly or fully eliminated under the conditions given in this way by the principle of coal gasification.

Another possibility for eliminating deposited carbon compounds is to allow an oxygen-containing gas to flow through the dehydrogenation catalyst from time to time at elevated temperature and thus to effectively burn off the deposited hydrocarbon. However, substantial suppression of the formation of carbon deposits is also possible by adding molecular hydrogen to the saturated hydrocarbon H to be dehydrogenated under heterogeneous catalysis (e.g. propane or isobutane) before it is conducted over the dehydrogenation catalyst at elevated temperature.

It will be appreciated that the possibility also exists of adding steam and molecular hydrogen in a mixture to the saturated hydrocarbon H to be dehydrogenated under heterogeneous catalysis. Addition of molecular hydrogen to the heterogeneously catalyzed dehydrogenation of propane also reduces the undesired formation of allene (propadiene), propyne and acetylene as by-products.

A suitable reactor type for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation according to the invention is the fixed bed tube or tube bundle reactor. This means that the dehydrogenation catalyst is disposed in one or in a bundle of reaction tubes as a fixed bed. The reaction tubes are heated by a gas, for example a hydrocarbon such as methane, being combusted in the space surrounding the reaction tubes. It is favorable to apply this direct form of catalyst tube heating only to the first about 20 to 30% of the fixed bed and to heat the remaining bed length to the required reaction temperature by the radiated heat released in the course of the combustion. In this way, approximately isothermal reaction control is achievable. Suitable reaction tube internal diameters are from about 10 to 15 cm. A typical dehydrogenation tube bundle reactor comprises from 300 to 1000 reaction tubes. The temperature in the reaction tube interior varies within the range from 300 to 700°C, preferably within the range from 400 to 700°C. Advantageously, the starting reaction gas mixture is fed to the tubular reactor preheated to the reaction temperature. It is possible that the product gas mixture leaves the reaction tube with a temperature which is from 50 to 100°C lower. However,

this exit temperature may also be higher or at the same level. In the context of the aforementioned procedure, it is appropriate to use oxidic dehydrogenation catalysts based on chromium oxide and/or aluminum oxide. Frequently, no diluent gas will be used, but rather the starting materials used for the starting reaction gas will essentially be solely saturated hydrocarbon H (e.g. propane or crude propane). The dehydrogenation catalyst too is usually employed undiluted.

On the industrial scale, a plurality of (e.g. three) such tube bundle reactors can be operated in parallel. In this case, two of these reactors may, in accordance with the invention, optionally be in the process of dehydrogenation, while the catalyst charge in a third reactor is regenerated, without the operation in the at least one partial zone suffering.

Such a procedure is appropriate, for example, in the Linde propane dehydrogenation process disclosed in the literature. However, it is significant for the invention that it is sufficient to use such a tube bundle reactor.

Such a procedure can also be used in the "steam active reforming (STAR) process" which has been developed by Phillips Petroleum Co. (see, for example, US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 and US-A 5 389 342). The dehydrogenation catalyst used in the STAR process is advantageously platinum containing promoters on zinc (magnesium) spinel as the support (see, for example, US-A 5 073 662). In contrast to the BASF-Linde propane dehydrogenation process, propane to be dehydrogenated is diluted with steam in the STAR process. A typical molar ratio of steam to propane is in the range from 4 to 6. The starting reactor pressure is frequently from 3 to 8 atm and the reaction temperature is advantageously selected from 480 to 620°C. Typical liquid hourly space velocities (LHSV) with the total reaction gas mixture are from 0.5 to 10 h<sup>-1</sup>.

The heterogeneously catalyzed dehydrogenation according to the invention may also be effected in a moving bed. For example, the moving catalyst bed may be accommodated in a radial flow reactor. In the reactor, the catalyst moves slowly from top to bottom while the reaction gas mixture flows radially. This procedure is applied, for example, in the UOP-Oleflex dehydrogenation process. Since the reactors in this process are operated virtually adiabatically, it is advantageous to operate a plurality of reactors connected in series as a battery (typically up to four). This allows excessively large differences in the temperatures of the reaction gas mixture at the reactor entrance and at the reactor exit to be avoided (in the adiabatic mode of operation, the starting reaction gas mixture functions as a heat carrier, upon whose heat content the drop in the reaction temperature is dependent) and nevertheless allows attractive overall conversions to be achieved.

When the catalyst bed has left the moving bed reactor, it is fed to the regeneration and subsequently reused. The dehydrogenation catalyst used for this process may be, for example, a spherical dehydrogenation catalyst which consists substantially of platinum on spherical aluminum oxide support. In the UOP variant, hydrogen is added to the saturated hydrocarbon H (e.g. propane) to be dehydrogenated, in order to avoid premature catalyst aging. The working pressure is typically from 2 to 5 atm. The (molar) hydrogen to propane ratio is advantageously from 0.1 to 1. The reaction temperatures are preferably from 550 to 650°C and the contact time of the catalyst with reaction gas mixture is selected from about 2 to 6 h<sup>-1</sup>.

In the fixed bed processes described, the catalyst geometry may likewise be spherical, but also cylindrical (hollow or solid) or have a different geometry.

- 15 A further process variant for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation of saturated hydrocarbons H described by Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 a, N1 is the possibility of a heterogeneously catalyzed dehydrogenation in a fluidized bed without diluting the hydrocarbon.
- 20 According to the invention, it is possible, for example, to operate two fluidized beds in parallel, of which one may be in the state of regeneration from time to time without negative effects on the overall process. The active composition used is chromium oxide on aluminum oxide. The working pressure is typically from 1 to 2 atm and the dehydrogenation temperature is generally from 550 to 600°C. The heat required for the dehydrogenation is introduced into the reaction system by preheating the dehydrogenation catalyst to the reaction temperature. The abovementioned dehydrogenation method is known in the literature as the Snamprogetti-Yarsintez process.
- 25
- 30 Alternatively to the procedures described above, the heterogeneously catalyzed dehydrogenation may also be realized with substantial exclusion of oxygen by a process developed by ABB Lummus Crest (see Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).
- 35 Common to the heterogeneously catalyzed dehydrogenation processes of a saturated hydrocarbon H with substantial exclusion of oxygen described hitherto is that they are operated at saturated hydrocarbon H (e.g. propane) conversions of  $\geq 30$  mol% (generally  $\geq 60$  mol%) (based on single reaction zone pass). It is advantageous according to the invention that it is sufficient to achieve a saturated hydrocarbon H (e.g. propane) conversion of from  $\geq 5$  mol% to  $\leq 30$  mol% or  $\leq 25$  mol%. This means that the
- 40

heterogeneously catalyzed dehydrogenation may also be operated at conversions of from 10 to 20 mol% (the conversions are based on single reaction zone pass). Among other factors, this is based on the remaining amount of unconverted saturated hydrocarbon H (e.g. propane) functioning substantially as an inert diluent gas in the subsequent at least one partial oxidation and/or partial ammoxidation and later being recycled substantially without loss into the dehydrogenation zone and/or into the at least one partial zone.

For the realization of the abovementioned conversions, it is advantageous to carry out the heterogeneously catalyzed dehydrogenation at a working pressure of from 0.3 to 3 atm. It is further advantageous to dilute the saturated hydrocarbon H to be dehydrogenated under heterogeneous catalysis with steam. For instance, the heat capacity of the water on the one hand enables a portion of the effect of the endothermicity of the dehydrogenation to be compensated for and, on the other hand, the dilution with steam reduces the partial reactant and product pressure, which has a beneficial effect on the equilibrium location of the dehydrogenation. The use of steam, as already mentioned, also has an advantageous effect on the on-stream time of noble metal-containing dehydrogenation catalysts. If required, molecular hydrogen may also be added as a further constituent. The molar ratio of molecular hydrogen to saturated hydrocarbon H (e.g. propane) is generally  $\leq 5$ . The molar ratio of steam to saturated hydrocarbon H at a comparative low saturated hydrocarbon H conversion may therefore be from  $\geq 0$  to 30, advantageously from 0.1 to 2 and favorably from 0.5 to 1. It also proves to be advantageous for a procedure with low propane conversion that only a comparatively small amount of heat is consumed on single reactor pass of the reaction gas and that comparatively low reaction temperatures are sufficient for achieving the conversion on single reactor pass.

It may therefore be appropriate to carry out the dehydrogenation with comparatively low propane conversion (virtually) adiabatically. This means that the starting reaction gas mixture will generally initially be heated to a temperature of from 500 to 700°C (or from 550 to 650°C) (for example by direct firing of the wall surrounding it). Normally, a single adiabatic pass through a catalyst bed will then be sufficient in order to achieve the desired conversion, and the reaction gas mixture will cool by from about 30°C to 200°C (depending on conversion and dilution). The presence of steam as a heat carrier is also noticeably advantageous from the point of view of an adiabatic method. The lower reaction temperature allows longer on-stream times of the catalyst bed used.

In principle, the heterogeneously catalyzed dehydrogenation with comparatively low conversion, whether conducted adiabatically or isothermally, can be carried out either in a fixed bed reactor or else in a moving bed or fluidized bed reactor.

Remarkably, to realize the process according to the invention, especially in adiabatic operation, a single shaft furnace reactor which is flowed through by the reaction gas mixture axially and/or radially is sufficient as a fixed bed reactor.

5

In the simplest case, this is a single closed reaction volume, for example a vessel, whose internal diameter is from 0.1 to 10 m, possibly also from 0.5 to 5 m, and in which the fixed catalyst bed is applied to a support device (for example a grid). The reaction volume which is charged with catalyst and heat-insulated in adiabatic operation is  
10 flowed through axially by the hot, saturated hydrocarbon H-containing reaction gas. The catalyst geometry may be either spherical or else annular or strand-shaped. Since the reaction volume can be realized in this case by a very inexpensive apparatus, preference is given to all catalyst geometries which have a particularly low pressure drop. These are in particular catalyst geometries which lead to a large cavity volume or  
15 are structured, for example monoliths or honeycombs. To realize a radial flow of the saturated hydrocarbon H-containing reaction gas, the reactor may, for example, consist of two concentric cylindrical grids disposed in a shell and the catalyst bed may be arranged in the annular gap. In the adiabatic case, the metal shell would in turn be thermally insulated.

20

Useful catalyst charges for a heterogeneously catalyzed dehydrogenation with comparatively low conversion on a single pass are in particular the catalysts disclosed in DE-A 199 37 107, in particular all of those disclosed by way of example.

25

After a prolonged operating time, the abovementioned catalysts can be regenerated in a simple manner, for example, by initially passing air (preferably) diluted with nitrogen and/or steam in first regeneration stages over the catalyst bed at an entrance temperature of from 300 to 600°C, frequently from 400 to 550°C. The gas hourly space velocity of regeneration gas may be, for example, from 50 to 10000 h<sup>-1</sup> and the oxygen  
30 content of the regeneration gas may be from 0.5 to 20% by volume.

In subsequent further regeneration stages, the regenerating gas used under otherwise identical regeneration conditions may be air. From an application point of view, it is advantageous to flush the catalyst with inert gas (for example N<sub>2</sub>) before its  
35 regeneration.

It is generally to be recommended to subsequently regenerate with pure molecular hydrogen or with molecular hydrogen diluted with inert gas (preferably steam) (the hydrogen content should be ≥ 1% by volume) under otherwise identical conditions.

40

The heterogeneously catalyzed dehydrogenation with comparatively low conversion ( $\leq 30$  mol%) may in all cases be carried out at the same gas hourly space velocities (with regard both to the reaction gas overall and to the saturated hydrocarbon H contained in it) as the variants with high conversion ( $> 30$  mol%). This gas hourly space velocity of reaction gas may be, for example, from 100 to 10000 h<sup>-1</sup>, frequently from 300 to 5000 h<sup>-1</sup>, i.e. in many cases from about 500 to 3000 h<sup>-1</sup>.

In a particularly elegant manner, the heterogeneously catalyzed dehydrogenation with comparatively low conversion can be realized in a tray reactor.

This comprises more than one catalyst bed catalyzing the dehydrogenation in spatial succession. The catalyst bed number may be from 1 to 20, advantageously from 2 to 8, or else from 3 to 6. The catalyst beds are preferably arranged in radial or axial succession. From an application point of view, it is appropriate to use the fixed bed catalyst type in such a tray reactor.

In the simplest case, the fixed catalyst beds in a shaft furnace reactor are arranged axially or in the annular gaps of concentric cylindrical grids. However, it is also possible to arrange the annular gaps in segments above one another and to conduct the gas after it has passed radially through one segment into the next segment above it or below it.

Appropriately, the reaction gas mixture will be subjected to intermediate heating in the tray reactor on its way from one catalyst bed to the next catalyst bed, for example by passing it over heat exchanger ribs heated by hot gases or by passing it through pipes heated by hot combustion gases.

When the tray reactor is otherwise operated adiabatically, it is sufficient for the desired conversions ( $\leq 30$  mol%), especially when using the catalysts described in DE-A 199 37 107, especially those of the exemplary embodiments, to conduct the reaction gas mixture into the dehydrogenation reactor preheated to a temperature of from 450 to 550°C and to keep it within this temperature range inside the tray reactor. This means that the entire dehydrogenation can thus be realized at very low temperatures, which is particularly advantageous for the on-stream time of the fixed catalyst beds between two regenerations.

It is even more beneficial to carry out the above-outlined intermediate heating in a direct way (autothermal method). To this end, a limited amount of molecular oxygen is added to the reaction gas mixture either before it flows through the first catalyst bed and/or between the subsequent catalyst beds. Depending on the dehydrogenation

catalyst used, a limited combustion of the hydrocarbons contained in the reaction gas mixture, any coke or coke-like compounds already deposited on the catalyst surface and/or hydrogen formed in the course of the heterogeneously catalyzed dehydrogenation and/or added to the reaction gas mixture is thus effected (it may also be advantageous from an application point of view to introduce catalyst beds in the tray reactor which are charged with catalyst which specifically (selectively) catalyzes the combustion of hydrogen (and/or of hydrocarbon) (examples of useful catalysts include those of the documents US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 and US-A 5 563 314; for example, such catalyst beds may be accommodated in the tray reactor in alternation to the beds containing dehydrogenation catalyst)). The heat of reaction released thus allows virtually isothermal operation of the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation in a virtually autothermal manner. As the selected residence time of the reaction gas in the catalyst bed is increased, dehydrogenation is thus possible at decreasing or substantially constant temperature, which allows particularly long on-stream times between two regenerations.

In general, oxygen feeding as described above should be carried out in such a manner that the oxygen content of the reaction gas mixture, based on the amount of saturated hydrocarbon H contained therein, is from 0.5 to 30% by volume. Useful oxygen sources include both pure molecular oxygen and oxygen diluted with inert gas, for example CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or noble gases, but in particular also air. The resulting combustion gases generally have an additional dilution effect and thus support heterogeneously catalyzed dehydrogenation.

The isothermicity of the heterogeneously catalyzed dehydrogenation can be further improved by incorporating closed (for example tubular) internals which have advantageously, but not necessarily, been evacuated before filling in the spaces between the catalyst beds in the tray reactor. Such internals may also be placed in each catalyst bed. These internals contain suitable solids or liquids which evaporate or melt above a certain temperature, thereby consuming heat, and, when the temperature falls below this value, condense again and thereby release heat.

Another possible method of heating the starting reaction gas mixture for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation to the required reaction temperature involves combusting a portion of the saturated hydrocarbon H and/or H<sub>2</sub> contained therein by means of molecular oxygen (for example over suitable specific combustion catalysts, for example by simply passing over and/or through) and to effect the heating to the desired reaction temperature by means of the heat of combustion released in this manner. The resulting combustion products, such as CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, and also any



N<sub>2</sub> accompanying the molecular oxygen required for the combustion advantageously constitute inert diluent gases.

5 The abovementioned hydrogen combustion can be particularly elegantly realized as described in DE-A 10211275. This is a process for continuously partially dehydrogenating saturated hydrocarbon H in the gas phase under heterogeneous catalysis by

- 10 – continuously feeding a reaction gas containing the saturated hydrocarbon H to be dehydrogenated to a reaction zone,
- conducting the reaction gas in the reaction zone over at least one fixed catalyst bed, over which molecular hydrogen and at least partially dehydrogenated hydrocarbon H are formed by catalytic dehydrogenation,
- 15 – adding at least one molecular oxygen-containing gas to the reaction gas before and/or after entry into the reaction zone,
- partially oxidizing the molecular oxygen in the molecular hydrogen contained in the reaction gas in the reaction zone to give steam and
- 20 – withdrawing a product gas from the reaction zone which comprises molecular hydrogen, steam, partially dehydrogenated hydrocarbon H and saturated (to be dehydrogenated) hydrocarbon,

25 which comprises dividing the product gas removed from the reaction zone into two portions of identical composition and recycling one of the two portions as cycle gas into the dehydrogenation reaction zone and further using the other portion as product gas mixture A in accordance with the invention.

30 The above-described variants of the catalytic dehydrogenation to be employed in accordance with the invention can be employed in particular when the saturated hydrocarbon H to be dehydrogenated is propane and/or isobutane.

35 The product gas mixture A and/or the product gas mixture A' to be obtained from it as described can then be used in a manner known per se to charge a heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation with a gas mixture B (cf. prior art cited at the outset). It is essential to the invention only that the product gas mixture A, the product gas mixture A' and/or the mixture B, before the at least one heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation, is subjected to a mechanical

40

separating operation by which solid particles present in these gas mixtures can be removed from these gas mixtures.

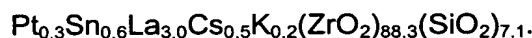
5 Useful partial oxidations for the process according to the invention are in particular the partial oxidation of propene (obtained by partial dehydrogenation of propane) to acrolein and/or acrylic acid and the partial oxidation of isobutene (obtained by partial dehydrogenation of isobutane) to methacrolein and/or methacrylic acid.

10 Useful partial ammoxidations for the process according to the invention are in particular the partial ammoxidation of propene to acrylonitrile and also the partial ammoxidation of isobutene to methacrylonitrile.

#### Example

##### 15 1. Dehydrogenation catalyst

In a similar manner to that described in DE-A 10219879, a Pt/Sn alloy which had been promoted with the elements Cs, K and La in oxidic form was applied to the external and internal surface of  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  mixed oxide supports (extrudates of a length in the  
20 range from 3 to 8 mm and a diameter of 2 mm; prepared according to example 3 of DE-A 10219879). The elemental stoichiometry (mass ratio) was:



The alloy promoted as described was applied by saturating the spalled support with  
25 salt solutions of the appropriate metals and subsequent thermal treatments (1.5 h) at 560°C in an air stream. In the course of the thermal treatment, both the active components Pt and Sn and the promoters were converted to their oxidic form. In the dehydrogenation reactor described hereinbelow, the active components of the catalyst precursor were reduced to the metals as described hereinbelow in a hydrogen stream  
30 at 500°C to obtain the active catalyst.

##### 2. Dehydrogenation reactor (C330)

650 ml (762 g) of the catalyst precursor obtained as described above were used to  
35 charge a vertical tubular reactor (tube length: 2049 mm, wall thickness: 7 mm, internal diameter: 41 mm, material: internally alonized (i.e. aluminum oxide-coated) steel tube) as follows (from bottom to top, supported on a catalyst base):

299 mm rings of steatite (external diameter x length x internal diameter = 7 mm x 3 mm  
40 x 4 mm), then 50 mm steatite spheres of diameter 4 – 5 mm, then 25 mm steatite

## 15

spheres of diameter 1.5 – 2.5 mm, then 500 mm catalyst precursor, then 50 mm steatite spheres of diameter 4 – 5 mm, then 1080 mm rings of steatite (external diameter x length x internal diameter = 7 mm x 3 mm x 4 mm). The steatite used was steatite C-220 from CeramTec. The reaction tube was heated (electrically) by means of a heating coil furnace from HTM Reetz (into which the reaction tube was introduced) in four immediately successive heating zones from bottom to top, of which each extends to a length of 2 x 220 cm. Between the tube surface and the heating coils was an air gap of approx. 72.5 mm width. From bottom to top, the reaction tube was coated to a length of 1000 mm on its external wall with a microporous insulating material of the MPS-Super G type from Mientherm, DE and the layer thickness of 100 mm (quasi-adiabatic reaction part). In this region, the heating functioned merely as support heating, while it served to directly heat the tube section in the upper region.

From top to bottom, a thermowell was introduced, centered in the reaction tube, to a length of 1.50 m (external diameter = 6 mm, internal diameter = 4 mm) to accommodate a plurality of thermal elements.

From bottom to top, a thermowell of length 60 cm was introduced into the reaction tube in a corresponding manner.

The catalyst precursor was activated in a hydrogen stream as in example 1 of DE-A 10211275.

### 3. Experimental plant

The hydrocarbon to be dehydrogenated under heterogeneous catalysis which was used was propane or n-butane (referred to below as liquefied petroleum gas = LPG).

The experimental plant was composed of 4 parts:

- metering unit;
- reactor unit;
- cycle gas unit; and
- discharge unit.

In the metering unit, the liquid starting materials LPG and water (if required in a nitrogen stream) were passed through an evaporator W100 and converted to the gas phase therein. Downstream of the evaporator, if required, air, molecular oxygen and molecular hydrogen could be admixed to the gas mixture generated in the evaporator to obtain the desired fresh starting mixture.

In the reactor unit, the fresh starting mixture (optionally in a mixture with cycle gas) was heated in a preheater (heat exchanger) W200 to a temperature of from 400 to 500°C and subsequently conducted into the dehydrogenation reactor C330 described (from top to bottom). The heating zones, from top to bottom, had the following temperatures: 500°C, 550°C, 550°C and 550°C. The inlet pressure into the dehydrogenation reactor which was selected was 2 bar.

The product gas mixture A leaving the dehydrogenation reactor was conducted through an air-cooled heat exchanger and cooled to 300°C. Subsequently, it was passed fully or partly into the discharge part via a directing tube and further processed therein. When only a portion of the cooled product gas mixture A had been conducted into the discharge part, the remaining portion was fed to the cycle gas unit.

In the cycle gas unit, the portion of the product gas mixture A which had been recycled was cooled further initially to 150°C in a heat exchanger W420 operated with heat carrier oil, then recompressed to 2 bar in a compressor V440 and then, after passing through a heat exchanger W460, where it was heated to 300°C, upstream of the preheater W200, combined with fresh starting gas mixture (and then fed to the preheater).

#### 4. Results

The experimental plant was operated substantially continuously over a period of 3 months. In total, 26 reaction cycles were carried out. After each reaction cycle, a regeneration of the dehydrogenation catalyst in accordance with DE-A 10028582 was carried out with the sequence of purging, burning off, purging, reducing. Within a reaction cycle (the shortest duration of a reaction cycle was 3 h and the longest duration of a reaction cycle was 100 h), the conditions were kept constant. The conditions of all cycles were within the following framework:

hydrocarbon:	LPG;
cycle duration:	3 – 100 h;
LPG amount:	500 – 2000 g/h;
fresh steam:	500 – 1000 g/h;
nitrogen:	0 – 50 l (STP)/h;
air:	0 – 375 l (STP)/h;
hydrogen:	0 – 150 l (STP)/h;
temperature of the heating zones:	500°C, 550°C, 550°C and 550°C;
inlet pressure:	2 bar

cycle gas ratio: 0 or 5 (ratio of amount recycled to amount discharged)

5 The parts of the experimental plant which had been exposed to temperatures of up to 300°C were manufactured from V2A steel. The parts of the experimental plant which were exposed to temperatures above 300°C were manufactured from 1.4841 steel.

10 On completion of the experimental series, flash rust was detected in considerable amounts in all parts of the experimental plant which had been flowed through by cycle gas and by product gas mixture A. Its original cause was rusting of the guide tube in which water had condensed out (apparently caused by the preceding cooling of the product gas mixture A).

15 The analysis of the flash rust by means of atomic absorption spectroscopy, in addition to the expected constituents Fe, Ni and Cr, also revealed proportions of Zr, Si and Pt which could only stem from the dehydrogenation catalyst. Overall, the analyzed rust sample exhibited the following element amounts:

20	carbon:	1.5 g/100 g;
	Al:	2.2 g/100 g;
	Cr:	2.6 g/100 g;
	Fe:	13.1 g/100 g;
	Mg:	10.6 g/100 g;
	Ni:	1.9 g/100 g;
25	Pt:	0.019 g/100 g;
	Si:	20.6 g/100 g;
	Zr:	0.17 g/100 g.

30 In an analysis of a randomly taken sample of product gas mixture A, Zr, Si and Pt could not be detected. Apparently, the amounts present are below the detection limit.

Preparation of at least one partial oxidation and/or ammoxidation product of a hydrocarbon

#### Abstract

5

A process for preparing at least one partial oxidation and/or ammoxidation product of a hydrocarbon by partially dehydrogenating at least one saturated hydrocarbon H under heterogeneous catalysis and using the resulting product gas mixture A, which comprises the partially dehydrogenated hydrocarbon H, as such or in modified form for  
10 heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation of the partially dehydrogenated hydrocarbon present in the product gas mixture A, said process including at least one mechanical separating operation inserted between the product gas mixture A and the heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation.

# United States Patent & Trademark Office

## Office of Initial Patent Examination

Application papers not suitable for publication

SN 60,476,166

Mail Date 06-06-03

☒ Non-English Specification

- ☐ Specification contains drawing(s) on page(s) \_\_\_\_\_ or table(s) \_\_\_\_\_
- ☐ Landscape orientation of text    ☐ Specification    ☐ Claims    ☐ Abstract
- ☐ Handwritten    ☐ Specification    ☐ Claims    ☐ Abstract
- ☐ More than one column    ☐ Specification    ☐ Claims    ☐ Abstract
- ☐ Improper line spacing    ☐ Specification    ☐ Claims    ☐ Abstract
- ☐ Claims not on separate page(s)
- ☐ Abstract not on separate page(s)
- ☐ Improper paper size -- Must be either A4 (21 cm x 29.7 cm) or 8-1/2"x 11"
  - ☐ Specification page(s) \_\_\_\_\_ ☐ Abstract
  - ☐ Drawing page(s) \_\_\_\_\_ ☐ Claim(s)
- ☐ Improper margins
  - ☐ Specification page(s) \_\_\_\_\_ ☐ Abstract
  - ☐ Drawing page(s) \_\_\_\_\_ ☐ Claim(s)
- ☐ Not reproducible
 

<u>Reason</u> <input type="checkbox"/> Paper too thin <input type="checkbox"/> Glossy pages <input type="checkbox"/> Non-white background	<u>Section</u> <input type="checkbox"/> Specification page(s) _____ <input type="checkbox"/> Drawing page(s) _____ <input type="checkbox"/> Abstract <input type="checkbox"/> Claim(s)
--	--
- ☐ Drawing objection(s)
  - ☐ Missing lead lines, drawing(s) \_\_\_\_\_
  - ☐ Line quality is too light, drawing(s) \_\_\_\_\_
  - ☐ More than 1 drawing and not numbered correctly
  - ☐ Non-English text, drawing(s) \_\_\_\_\_
  - ☐ Excessive text, drawing(s) \_\_\_\_\_
  - ☐ Photographs capable of illustration, drawing(s) \_\_\_\_\_

54435

PA 1083751

# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

October 24, 2003

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/476,166

FILING DATE: June 06, 2003



By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

*H. L. Jackson*

H. L. JACKSON

Certifying Officer



15915 U.S. PTO  
06/06/03

# PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53(c).

Docket Number 238826US0PROV

18772 U.S. PTO  
60/476166  
06/06/03


INVENTOR(s)/APPLICANT(s)			
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)
UNKNOWN			

☐ Additional inventors are named on separately numbered sheets attached hereto.

**TITLE OF THE INVENTION (280 CHARACTERS MAX)**

UNKNOWN

**CORRESPONDENCE ADDRESS**

  
 22850

Phone: (703) 413-3000 Fax: (703) 413-2220

**ENCLOSED APPLICATION PARTS**

☒ Specification *Number of Pages:* 20
 ☐ CD(s), Number

☐ Drawing(s) *Number of Sheets:*
☐ Other (specify):

**METHOD OF PAYMENT**

☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.  
☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional Filing Fees  
☒ The Director is hereby authorized to charge filing fees and credit any overpayment to Deposit Account Number 15-0030

PROVISIONAL \$160.00  
 FILING FEE  
 AMOUNT


The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☐ No.

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully Submitted,

02-6-03  
DATE

  
 Thomas W. Barnes, III  
 Registration Number: 52,595

**PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wenigstens eines partiellen Oxidations- und/oder Am-  
moxidationsproduktes eines Kohlenwasserstoffs, bei dem man in der Gasphase  
5 wenigstens einen gesättigten Kohlenwasserstoff K einer heterogen katalysierten  
Dehydrierung unterwirft, wobei ein Produktgasgemisch A entsteht, das wenig-  
stens einen partiell dehydrierten Kohlenwasserstoff K enthält, im Produktgasge-  
misch A enthaltene, vom gesättigten Kohlenwasserstoff K und vom partiell de-  
hydrierten Kohlenwasserstoff K verschiedene, Bestandteile darin belässt oder  
10 unter Erhalt eines Produktgasgemisches A' teilweise oder vollständig abtrennt,  
und Produktgasgemisch A und/oder Produktgasgemisch A' als Bestandteil eines  
Gasgemisches B wenigstens einer heterogen katalysierten partiellen Oxidation  
und/oder Ammoxidation des im Produktgasgemisch A und/oder Produktgasge-  
misch A' enthaltenen wenigstens einen partiell dehydrierten Kohlenwasserstoffs  
15 K unterwirft, dadurch gekennzeichnet, dass man das Produktgasgemisch A, das  
Produktgasgemisch A' und/oder das Gasgemisch B vorab der wenigstens einen  
heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation wenigstens  
einer mechanischen Trennoperation unterwirft, mit der in diesen Gasgemischen  
enthaltene Feststoffpartikel aus diesen Gasgemischen abgetrennt werden kön-  
20 nen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der gesättigte Koh-  
lenwasserstoff K Propan ist, und die heterogen katalysierte partielle Oxidation  
des partiell dehydrierten Kohlenwasserstoffs K die partielle Oxidation von Propen  
25 zu Acrolein und/oder Acrylsäure ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der gesättigte Koh-  
lenwasserstoff K iso-Butan ist, und die heterogen katalysierte partielle Oxidation  
des partiell dehydrierten Kohlenwasserstoffs K die partielle Oxidation von iso-  
30 Buten zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der gesättigte Koh-  
lenwasserstoff K Propen ist, und die heterogen katalysierte partielle Ammoxida-  
on des partiell dehydrierten Kohlenwasserstoffs K die partielle Ammoxidation von  
35 Propen zu Acrylnitril ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der gesättigte Koh-  
lenwasserstoff iso-Butan ist, und die heterogen katalysierte partielle Ammoxida-  
tion des partiell dehydrierten Kohlenwasserstoffs K die partielle Ammoxidation  
40 von iso-Buten zu Methacrylnitril ist.

231/2003 Mr/Bei 06.06.2003

7u

Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem partiellen Oxidations- und/oder Am-  
moxidationsprodukt eines Kohlenwasserstoffs

#### Beschreibung

5

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wenigstens eines partiellen  
Oxidations- und/oder Ammoxidationsproduktes eines Kohlenwasserstoffs, bei dem  
man in der Gasphase wenigstens einen gesättigten Kohlenwasserstoff K einer hetero-  
gen katalysierten Dehydrierung unterwirft, wobei ein Produktgasgemisch A entsteht,  
10 das wenigstens einen partiell dehydrierten Kohlenwasserstoff K enthält, im Produkt-  
gasgemisch A enthaltene, vom gesättigten Kohlenwasserstoff K und vom partiell de-  
hydrierten Kohlenwasserstoff K verschiedene, Bestandteile darin belässt oder unter  
Erhalt eines Produktgasgemisches A' teilweise oder vollständig abtrennt, und Produkt-  
gasgemisch A und/oder Produktgasgemisch A' als Bestandteil eines Gasgemisches B  
15 wenigstens einer heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation  
des im Produktgasgemisch A und/oder Produktgasgemisch A' enthaltenen wenigstens  
einen partiell dehydrierten Kohlenwasserstoffs K unterwirft.

20 Unter einer heterogen katalysierten Dehydrierung soll in dieser Schrift eine Dehydrie-  
rung verstanden werden, die endotherm verläuft und bei der als primäres Nebenpro-  
dukt Wasserstoff entsteht. Sie wird an festen Katalysatoren durchgeführt, die die für die  
thermische Spaltung einer C-H Bindung erforderliche Aktivierungsenergie mindern. Die  
heterogen katalysierte Dehydrierung unterscheidet sich von einer heterogen katalysier-  
ten Oxidehydrierung insofern, als letztere durch anwesenden Sauerstoff erzwungen  
25 wird und als primäres Nebenprodukt Wasser bildet. Außerdem verläuft eine heterogen  
katalysierte Oxidehydrierung exotherm.

Unter einer vollständigen Oxidation eines Kohlenwasserstoffs soll verstanden werden,  
dass der in diesem Kohlenwasserstoff insgesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des  
30 Kohlenstoffs (CO, CO<sub>2</sub>) umgewandelt wird.

Davon abweichende Umsetzungen mit Sauerstoff sind partielle Oxidationen und im  
Beisein von Ammoniak partielle Ammoxidationen.

35 Das eingangs beschriebene Verfahren ist bekannt (vgl. z.B. DE-A 10219686, DE-  
A 10246119, DE-A 10245585, DE-A 10219685, EP-A 731077, DE-A 3313573, DE-  
A 10131297, DE-A 10211275, EP-A 117146, GB-A 2118939, US-A 4532365, US-  
A 3161670 und EP-A 193310) und wird u.a. zur Herstellung von Acrolein, Acrylsäure  
und/oder Acrylnitril aus Propan, Methacrolein, Methacrylsäure und/oder Methacrylnitril  
40 aus iso-Butan angewendet. Die partielle Ammoxidation unterscheidet sich dabei von  
der partiellen Oxidation im wesentlichen durch ein Beisein von Ammoniak im Reakti-

- onsgasgemisch. Durch geeignete Wahl des Verhältnisses von  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$  können partielle Oxidation und partielle Ammoxidation auch nebeneinander, d.h., gleichzeitig, durchgeführt werden. Durch Zusatz von Inerten Verdünnungsgasen wird das Reaktionsgasgemisch der partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation außerhalb des Explosionsbereichs gehalten.

- Dabei kann man (insbesondere gemäß der Lehre der DE-A 3313573, EP-A 117146, GB-A 2118939, US-A 4532365 und der US-A 3161670) sowohl Produktgasgemisch A als solches und/oder Produktgasgemisch A' als Bestandteil eines Gasgemisches B
- 10 wenigstens einer heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation des im Produktgasgemisch A und/oder Produktgasgemisch A' enthaltenen wenigstens einen partiell dehydrierten Kohlenwasserstoffs K unterwerfen.

- Im einfachsten Fall kann der Übergang vom Produktgasgemisch A zum Produktgasgemisch A' dadurch erfolgen, dass im Produktgasgemisch A gegebenenfalls enthaltener Wasserdampf teilweise oder vollständig abgetrennt wird. Das kann z.B. dadurch erfolgen, dass das Produktgasgemisch abgekühlt und in ihm gegebenenfalls enthaltener Wasserdampf teilweise oder vollständig auskondensiert wird.

- 20 Selbstverständlich können aber auch andere im Produktgasgemisch A enthaltene Bestandteile unter Erhalt eines Produktgasgemisches A' abgetrennt werden. Beispielsweise kann man das Produktgasgemisch A über eine, in der Regel zu einem Rohr gestaltete, Membran leiten, die lediglich für im Produktgasgemisch A enthaltenen Wasserstoff durchlässig ist und so im Produktgasgemisch A enthaltenen Wasserstoff teilweise
- 25 oder vollständig abtrennen. Im Produktgasgemisch A enthaltenes  $\text{CO}_2$  kann dadurch abgetrennt werden, dass man das Produktgasgemisch A durch eine wässrige Alkalilösung führt. Eine alternative Abtrennmethode bildet Absorption/Desorption (Strippen) gemäß DE-A 10245585.

- 30 Nachteilig an den Verfahren des Standes der Technik ist jedoch, dass weder das Produktgasgemisch A, noch das Produktgasgemisch A', noch das Gasgemisch B vorab der wenigstens einen heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation einer mechanischen Trennoperation unterworfen, mit der in diesen Gasgemischen enthaltene Feststoffpartikel aus diesen Gasgemischen abgetrennt werden können.
- 35 Wird ein absorptives Trennverfahren angewendet, sättigt sich das Absorptionsmittel über die Zeit gegebenenfalls mit Feststoffpartikeln. Zum Beispiel beim Strippen und/oder Desorbieren können letztere dann mitgerissen werden.

- Dies ist insofern nachteilig, als in einem Langzeitversuch seitens der Anmelderin überraschend festgestellt wurde, dass bei den eingangs beschriebenen Verfahren vom für
- 40

## 3

die heterogen katalysierte Dehydrierung verwendeten festen Katalysator feinste Partikel in die nachfolgende heterogen katalysierte partielle Oxidation und/oder Ammoxidation gefördert werden können, wo sie sich gegebenenfalls im dort verwendeten Katalysatorfestbett niederschlagen.

5

Letzteres ist insofern nachteilig, als eine heterogen katalysierte partielle Oxidation und/oder Ammoxidation relativ zur Reaktionsstöchiometrie normalerweise im Beisein eines Überschusses an Sauerstoff durchgeführt wird.

- 10 Im Beisein von Sauerstoff katalysieren für eine heterogen katalysierte Dehydrierung geeignete Katalysatoren normalerweise aber auch eine Vollverbrennung von Kohlenwasserstoffen zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (vgl. z.B. US-A 4788371) und die Knallgasreaktion von  $\text{H}_2$  mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$ . Beides ist insofern von Nachteil, als es entweder in unerwünschter Weise zu unerwünschtem Reaktandenverbrauch in der heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation führt (was gleichzeitig in unerwünschter Weise zusätzliche Wärmebildung bedeutet) oder nur schwer einschätzbare Risiken in sich birgt.

- 20 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, eine vorteilhaftere Verfahrensweise zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere auch für einen sicheren kontinuierlichen Betrieb über vergleichsweise lange Zeiträume (die Standzeit von Katalysatoren für heterogen katalysierte partielle Oxidationen und/oder Ammoxidationen beträgt in der Regel einige Jahre) eignet.

- 25 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung wenigstens eines partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsproduktes eines Kohlenwasserstoffs, bei dem man in der Gasphase wenigstens einen gesättigten Kohlenwasserstoff K einer heterogen katalysierten Dehydrierung unterwirft, wobei ein Produktgasgemisch A entsteht, das wenigstens einen partiell dehydrierten Kohlenwasserstoff K enthält, im Produktgasgemisch A
- 30 enthaltene, vom gesättigten Kohlenwasserstoff K und vom partiell dehydrierten Kohlenwasserstoff K verschiedene, Bestandteile darin belässt oder unter Erhalt eines Produktgasgemisches A' teilweise oder vollständig abtrennt, und Produktgasgemisch A und/oder Produktgasgemisch A' als Bestandteil eines Gasgemisches B wenigstens einer heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation des im Produktgasgemisch A und/oder Produktgasgemisch A' enthaltenen wenigstens einen partiell dehydrierten Kohlenwasserstoff K unterwirft, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Produktgasgemisch A, das Produktgasgemisch A' und/oder das Gasgemisch B vorab der wenigstens einen heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation wenigstens einer mechanischen Trennoperation unterwirft, mit
- 35

der in diesen Gasgemischen enthaltene Feststoffpartikel aus diesen Gasgemischen abgetrennt werden können.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist vor allem dann von Vorteil, wenn im Verfahren der heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation Produktgasgemisch A als solches und/oder Produktgasgemisch A' mitverwendet wird, das aus Produktgasgemisch A dadurch erhalten wird, dass man in selbigem in der Regel enthaltenen Wasserdampf teilweise oder vollständig auskondensiert.
- 10 Erfindungsgemäß geeignete, eine mechanische Trennoperation anwendende, Gasreinigungsapparate sind z.B. Kammer-, Prall- und Zentrifugalabscheider, die Massekräfte nutzen. Es sind für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch akustische Abscheider anwendbar. Bevorzugt sind Aerozyklone. In einfacher Weise kann erfindungsgemäß als mechanische Trennoperation aber auch filtriert werden. Als Filterschichten kommen
- 15 Filtergewebe, poröse Filtermassen, Papierfiles oder ölbenetzte Metallfilter in Betracht. Auch Elektroabscheider sind erfindungsgemäß anwendbar. In einfachster Weise kann das Gasgemisch auch ein inertes Festbett durchströmen, indem sich im Gasgemisch enthaltene feinste feste Partikel abscheiden, bevor das Gasgemisch den Katalysator für die heterogen katalysierte partielle Oxidation und/oder Ammoxidation erreicht. Der
- 20 Begriff der mechanischen Trennoperation soll in dieser Schrift auch Sprühhvorrichtungen umfassen, in denen das Gas im Gleich- oder im Gegenstrom Flüssigkeitsströpfchen ausgesetzt wird (z.B. von hochsiedenden organischen Flüssigkeiten oder von Wasser), die im Gas enthaltene Feststoffpartikel aufzunehmen vermögen. Die Sprühflüssigkeit wird nach einigen Rezirkulationen ausgetauscht, um eine Sättigung mit Feststoffpartikeln zu vermeiden.
- 25 Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch verschiedene hintereinandergeschaltete mechanische Trennoperationen angewendet werden.
- 30 Generell kann die heterogen katalysierte Dehydrierung des gesättigten Kohlenwasserstoffs K erfindungsgemäß (insbesondere im Fall von Propan und/oder iso-Butan) wie in der DE-A 3313973, der WO 01/96270, der DE-A 10131297 oder der DE-A 10211275 beschrieben durchgeführt werden.
- 35 Da die heterogen katalysierte Dehydrierreaktion unter Volumenzunahme abläuft, kann der Umsatz durch Erniedrigung des Partialdrucks der Produkte gesteigert werden. Dies lässt sich in einfacher Weise, zum Beispiel durch Dehydrierung bei vermindertem Druck und/oder durch Zumischen von im wesentlichen inerten Verdünnungsgasen, wie zum Beispiel Wasserdampf, erreichen, der für die Dehydrierreaktion im Normalfall ein
- 40 Inertgas darstellt. Eine Verdünnung mit Wasserdampf bedingt als weiteren Vorteil in

## 5

- der Regel ein vermindertes Verkoken des verwendeten Katalysators, da der Wasserdampf mit gebildetem Koks nach dem Prinzip der Kohlevergasung reagiert. Außerdem kann Wasserdampf als Verdünnungsgas in der nachfolgenden wenigstens einen Oxidations- und/oder Ammoxidationszone mitverwendet werden. Wasserdampf lässt sich
- 5 aber auch in einfacher Weise teilweise oder vollständig aus dem Produktgemisch A der Dehydrierung abtrennen (zum Beispiel durch Kondensieren), was die Möglichkeit eröffnet, bei der Weiterverwendung des dabei erhältlichen Produktgemisches A' in der wenigstens einen Partialoxidation und/oder -ammoxidation den Anteil des Verdünnungsgases N<sub>2</sub> zu erhöhen. Weitere für die heterogen katalysierte Dehydrierung geeignete Verdünnungsmittel sind zum Beispiel CO, Methan, Ethan, CO<sub>2</sub>, Stickstoff und
- 10 Edelgase wie He, Ne und Ar. Alle genannten Verdünnungsmittel können entweder für sich oder in Form unterschiedlichster Gemische mitverwendet werden. Es ist von Vorteil, dass die genannten Verdünnungsmittel in der Regel auch in der wenigstens einen Partialoxidation und/oder -ammoxidation geeignete Verdünnungsmittel sind. Inerte
- 15 Verdünnungsmittel sind insbesondere sich in der jeweiligen Reaktion inert verhaltende (das heißt zu weniger als 5 mol-%, bevorzugt zu weniger als 3 mol-% und noch besser zu weniger als 1 mol-% sich chemisch verändernde) Verdünnungsmittel. Prinzipiell kommen für die heterogen katalysierte Dehydrierung alle im Stand der Technik bekannten Dehydrierkatalysatoren in Betracht. Sie lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen. Nämlich in solche, die oxidischer Natur sind (zum Beispiel Chromoxid
- 20 und/oder Aluminiumoxid) und in solche, die aus wenigstens einem auf einem, in der Regel oxidischen, Träger abgeschiedenen, in der Regel vergleichsweise edlen, Metall (zum Beispiel Platin, Palladium, Zinn, Gold, Silber) bestehen.
- 25 D.h. erfindungsgemäß können alle Dehydrierkatalysatoren eingesetzt werden, die in der WO 01/96270, der EP-A 731077, der DE-A 10211275, der DE-A 10131297, der WO 99/46039, der US-A 4 788 371, der EP-A-0 705 136, der WO 99/29420, der US-A 4 220 091, der US-A 5 430 220, der US-A 5 877 369, der EP-A-0 117 148, der DE-A 199 37 196, der DE-A 199 37 105 sowie der DE-A 199 37 107 empfohlen werden. Im
- 30 besonderen können sowohl der Katalysator gemäß Beispiel 1, Beispiel 2, Beispiel 3, und Beispiel 4 der DE-A 199 37 107 eingesetzt werden.
- Dabei handelt es sich um Dehydrierkatalysatoren, die 10 bis 99,9 Gew.-% Zirkondioxid, 0 bis 60 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid und 0,1 bis 10
- 35 Gew.-% mindestens eines Elements der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Elements der dritten Nebengruppe, eines Elements der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan und/oder Zinn enthalten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsprozente 100 Gew.-% ergibt.

## 6

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen heterogen katalysierten Dehydrierung kommen prinzipiell alle im Stand der Technik bekannten Reaktortypen und Verfahrensvarianten in Betracht. Beschreibungen solcher Verfahrensvarianten enthalten zum Beispiel alle bezüglich der Dehydrierkatalysatoren zitierten Schriften des Standes der Technik.

Eine vergleichsweise ausführliche Beschreibung von erfindungsgemäß geeigneten Dehydrierverfahren enthält auch "Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A..

Charakteristisch für die partielle heterogen katalysierte Dehydrierung von gesättigten Kohlenwasserstoffen ist, dass sie endotherm verläuft. Das heißt, die für die Einstellung der erforderlichen Reaktionstemperatur benötigte Wärme (Energie) muß entweder dem Reaktionsgasausgangsgemisch vorab und/oder im Verlauf der heterogen katalysierten Dehydrierung zugeführt werden.

Ferner ist es für heterogen katalysierte Dehydrierungen von gesättigten Kohlenwasserstoffen wie Propan und Iso-Butan aufgrund der hohen benötigten Reaktionstemperaturen typisch, dass in geringen Mengen schwersiedende hochmolekulare organische Verbindungen, bis hin zum Kohlenstoff, gebildet werden, die sich auf der Katalysatoroberfläche abscheiden und selbige dadurch deaktivieren. Um diese nachteilige Begleiterscheinung zu minimieren, kann das zur heterogen katalysierten Dehydrierung bei erhöhter Temperatur über die Katalysatoroberfläche zu leitende, den zu dehydrierenden gesättigten Kohlenwasserstoff K enthaltende, Reaktionsgasgemisch mit Wasserdampf verdünnt werden. Sich abscheidender Kohlenstoff wird unter den so gegebenen Bedingungen nach dem Prinzip der Kohlevergasung teilweise oder vollständig eliminiert.

Eine andere Möglichkeit, abgeschiedene Kohlenstoffverbindungen zu beseitigen, besteht darin, den Dehydrierkatalysator von Zeit zu Zeit bei erhöhter Temperatur mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas zu durchströmen und damit den abgeschiedenen Kohlenstoff quasi abzubrennen. Eine weitgehende Unterdrückung der Bildung von Kohlenstoffablagerungen ist aber auch dadurch möglich, dass man dem heterogen katalysiert zu dehydrierenden gesättigten Kohlenwasserstoff K (z.B. Propan oder Iso-Butan), bevor er bei erhöhter Temperatur über den Dehydrierkatalysator geführt wird, molekularen Wasserstoff zusetzt.

Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit, dem heterogen katalysiert zu dehydrierenden gesättigten Kohlenwasserstoff K Wasserdampf und molekularen Wasserstoff



im Gemisch zuzusetzen. Ein Zusatz von molekularem Wasserstoff zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Propan mindert auch die unerwünschte Bildung von Allen (Propadien), Propin und Acetylen als Nebenprodukten.

- 5 Eine geeignete Reaktorform für die heterogen katalysierte erfindungsgemäße Dehydrierung ist der Festbettrohr- beziehungsweise Rohrbündelreaktor. Das heißt, der Dehydrierkatalysator befindet sich in einem oder in einem Bündel von Reaktionsrohren als Festbett. Die Reaktionsrohre werden dadurch beheizt, dass im die Reaktionsrohre umgebenden Raum ein Gas, zum Beispiel ein Kohlenwasserstoff wie Methan, verbrannt
- 10 wird. Günstig ist es, diese direkte Form der Kontaktrohrerwärmung lediglich auf den ersten etwa 20 bis 30% der Festbettschüttung anzuwenden und die verbleibende Schüttungslänge durch die im Rahmen der Verbrennung freigesetzte Strahlungswärme auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufzuwärmen. Auf diesem Weg ist eine annähernd isotherme Reaktionsführung erreichbar. Geeignete Reaktionsrohrinnen-
- 15 durchmesser betragen etwa 10 bis 15 cm. Ein typischer Dehydrierrohrbündelreaktor umfaßt 300 bis 1000 Reaktionsrohre. Die Temperatur im Reaktionsrohrinneren bewegt sich im Bereich von 300 bis 700°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 700°C. Mit Vorteil wird das Reaktionsgasausgangsgemisch dem Rohrreaktor auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt. Es ist möglich, dass das Produktgasgemisch das
- 20 Reaktionsrohr mit einer 50 bis 100°C tiefergelegenen Temperatur verläßt. Diese Ausgangstemperatur kann aber auch höher oder auf gleichem Niveau liegen. Im Rahmen der vorgenannten Verfahrensweise ist die Verwendung von oxidischen Dehydrierkatalysatoren auf der Grundlage von Chrom- und/oder Aluminiumoxid zweckmäßig. Häufig wird man kein Verdünnungsgas mitverwenden, sondern von im wesentlichen allein-
- 25 gem gesättigtem Kohlenwasserstoff K (z.B. Propan oder Roh-Propan) als Ausgangsreaktionsgas ausgehen. Auch der Dehydrierkatalysator wird meist unverdünnt angewandt.

- 30 Großtechnisch kann man mehrere (z.B. drei) solcher Rohrbündelreaktoren parallel betreiben. Dabei können sich erfindungsgemäß gegebenenfalls zwei dieser Reaktoren im Dehydrierbetrieb befinden, während in einem dritten Reaktor die Katalysatorbeschickung regeneriert wird, ohne dass der Betrieb in der wenigstens einen Partialzone leidet.

- 35 Eine solche Verfahrensweise ist beispielsweise bei dem in der Literatur bekannten Linde Propan-Dehydrierverfahren zweckmäßig. Erfindungsgemäß ist es aber von Bedeutung, dass die Verwendung eines solchen Rohrbündelreaktors ausreichend ist.

- 40 Eine solche Verfahrensweise ist auch beim sog. "steam active reforming (STAR) process" anwendbar, der von der Phillips Petroleum Co. entwickelt wurde (vergleiche zum

Beispiel US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 und US-A 5 389 342). Als Dehydrierkatalysator wird im STAR-Prozess mit Vorteil Promotoren enthaltendes Platin auf Zink (Magnesium) Spinell als Träger angewendet (vergleiche zum Beispiel US-A 5 073 662). Im Unterschied zum BASF-Linde Propan-Dehydrierverfahren wird zu dehydrierendes Propan beim STAR-Prozess mit Wasserdampf verdünnt. Typisch ist ein molares Verhältnis von Wasserdampf zu Propan im Bereich von 4 bis 6. Der Reaktorausgangsdruck liegt häufig bei 3 bis 8 atm und die Reaktionstemperatur wird zweckmäßig zu 480 bis 620°C gewählt. Typische Katalysatorbelastungen mit dem totalen Reaktionsgasgemisch liegen bei 0,5 bis 10 h<sup>-1</sup> (LHSV).

10

Die erfindungsgemäße heterogen katalysierte Dehydrierung kann auch im Wanderbett gestaltet werden. Beispielsweise kann das Katalysatorwanderbett in einem Radialstromreaktor untergebracht sein. In selbigem bewegt sich der Katalysator langsam von oben nach unten, während das Reaktionsgasgemisch radial fließt. Diese Verfahrensweise wird beispielsweise im sogenannten UOP-Oleflex-Dehydrierverfahren angewandt. Da die Reaktoren bei diesem Verfahren quasi adiabatisch betrieben werden, ist es zweckmäßig, mehrere Reaktoren als Kaskade hintereinander geschaltet zu betreiben (in typischer Weise bis zu vier). Dadurch lassen sich zu hohe Unterschiede der Temperaturen des Reaktionsgasgemisches am Reaktoreingang und am Reaktorausgang vermeiden (bei der adiabaten Betriebsweise fungiert das Reaktionsgaseingangsgemisch als Wärmeträger, von dessen Wärmeinhalt der Abfall der Reaktionstemperatur abhängig ist) und trotzdem ansprechende Gesamtumsätze erzielen.

25

Wenn das Katalysatorbett den Wanderbettreaktor verlassen hat, wird es der Regenerierung zugeführt und anschließend wiederverwendet. Als Dehydrierkatalysator kann für dieses Verfahren zum Beispiel ein kugelförmiger Dehydrierkatalysator eingesetzt werden, der im wesentlichen aus Platin auf kugelförmigem Aluminiumoxidträger besteht. Bei der UOP-Variante wird dem zu dehydrierenden gesättigten Kohlenwasserstoff K (z.B. Propan) Wasserstoff zugefügt, um eine vorzeitige Katalysatoralterung zu vermeiden. Der Arbeitsdruck liegt typisch bei 2 bis 5 atm. Im Fall von Propan beträgt das Wasserstoff zu Propan-Verhältnis (das molare) zweckmäßig 0,1 bis 1. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt bei 550 bis 650°C und die Kontaktzeit des Katalysators mit Reaktionsgasgemisch wird zu etwa 2 bis 6 h<sup>-1</sup> gewählt.

35

Bei den beschriebenen Festbettverfahren kann die Katalysatorgeometrie ebenfalls kugelförmig, aber auch zylindrisch (hohl oder voll) oder anderweitig geometrisch gestaltet sein.

Als weitere Verfahrensvariante für die heterogen katalysierte Dehydrierung gesättigter Kohlenwasserstoffe K beschreibt Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston,

40

Texas, 1992 a, N1 die Möglichkeit einer heterogen katalysierten Dehydrierung im Wirbelbett, bei der der Kohlenwasserstoff nicht verdünnt wird.

- Erfindungsgemäß können dabei z.B. zwei Wirbelbetten nebeneinander betrieben werden, von denen sich eines ohne negative Auswirkungen auf den Gesamtprozess zeitweise im Zustand der Regenerierung befinden kann. Als Aktivmasse kommt dabei Chromoxid auf Aluminiumoxid zum Einsatz. Der Arbeitsdruck beträgt typisch 1 bis 2 atm und die Dehydrieretemperatur liegt in der Regel bei 550 bis 600°C. Die für die Dehydrierung erforderliche Wärme wird dadurch in das Reaktionssystem eingebracht, dass der Dehydrierkatalysator auf die Reaktionstemperatur vorerhitzt wird. Die vorstehende Dehydrierweise ist in der Literatur auch als Snamprogetti-Yarsintez Verfahren bekannt.
- Alternativ zu den vorstehend beschriebenen Verfahrensweisen kann die heterogen katalysierte Dehydrierung unter weitgehendem Sauerstoffausschluß auch nach einem von ABB Lummus Crest entwickelten Verfahren realisiert werden (vergleiche Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).
- Den bisher beschriebenen heterogen katalysierten Dehydrierverfahren eines gesättigten Kohlenwasserstoffs K unter weitgehendem Sauerstoffausschluß ist gemein, dass sie bei gesättigten Kohlenwasserstoff K (z.B. Propan) Umsätzen von  $\geq 30$  mol-% (in der Regel  $\leq 60$  mol-%) betrieben werden (bezogen auf einmaligen Reaktionszonen-durchgang). Erfindungsgemäß von Vorteil ist es, dass es ausreichend ist, einen gesättigten Kohlenwasserstoff K (z.B. Propan) Umsatz von  $\geq 5$  mol-% bis  $\leq 30$  mol-% oder  $\leq 25$  mol-%, zu erzielen. Das heißt, die heterogen katalysierte Dehydrierung kann auch bei Umsätzen von 10 bis 20 mol-% betrieben werden (die Umsätze beziehen sich auf einmaligen Reaktionszonen-durchgang). Dies rührt unter anderem daher, dass die verbliebene Menge an nicht umgesetztem gesättigtem Kohlenwasserstoff K (z.B. Propan) in der nachfolgenden wenigstens einen Partialoxidation und/oder Partialammoxidation im wesentlichen als inertes Verdünnungsgas fungiert und später weitgehend verlustfrei in die Dehydrierzone und/oder in die wenigstens eine Partialzone rückgeführt werden kann.
- Für die Realisierung der vorgenannten Umsätze ist es in der Regel günstig, die heterogen katalysierte Dehydrierung bei einem Arbeitsdruck von 0,3 bis 3 atm durchzuführen. Ferner ist es günstig, den heterogen katalytisch zu dehydrierenden gesättigten Kohlenwasserstoff K mit Wasserdampf zu verdünnen. So ermöglicht die Wärmekapazität des Wassers einerseits, einen Teil der Auswirkung der Endothermie der Dehydrierung auszugleichen und andererseits reduziert die Verdünnung mit Wasserdampf den Edukt- und Produktpartialdruck, was sich günstig auf die Gleichgewichtslage der Dehyd-

## 10

- rierung auswirkt. Ferner wirkt sich die Wasserdampfmitverwendung, wie bereits erwähnt, vorteilhaft auf die Standzeit von Edelmetall enthaltenden Dehydrierkatalysatoren aus. Bei Bedarf kann als weiterer Bestandteil auch molekularer Wasserstoff zugegeben werden. Das molare Verhältnis von molekularem Wasserstoff zu gesättigtem Kohlenwasserstoff K (z.B. Propan) ist dabei in der Regel  $\leq 5$ . Das molare Verhältnis von Wasserdampf zu gesättigtem Kohlenwasserstoff K kann demnach mit vergleichsweise geringem Kohlenwasserstoff-K-Umsatz  $\geq 0$  bis 30, zweckmäßig 0,1 bis 2 und günstig 0,5 bis 1 betragen. Als günstig für eine Verfahrensweise mit niederem Dehydrierumsatz erweist es sich auch, dass bei einmaligem Reaktordurchgang des
- 5 Kohlenwasserstoff K (z.B. Propan) ist dabei in der Regel  $\leq 5$ . Das molare Verhältnis von Wasserdampf zu gesättigtem Kohlenwasserstoff K kann demnach mit vergleichsweise geringem Kohlenwasserstoff-K-Umsatz  $\geq 0$  bis 30, zweckmäßig 0,1 bis 2 und günstig 0,5 bis 1 betragen. Als günstig für eine Verfahrensweise mit niederem Dehydrierumsatz erweist es sich auch, dass bei einmaligem Reaktordurchgang des
- 10 Reaktionsgases lediglich eine vergleichsweise niedrige Wärmemenge verbraucht wird und zur Umsatzerzielung bei einmaligem Reaktordurchgang vergleichsweise niedrige Reaktionstemperaturen ausreichend sind.

- Es kann daher zweckmäßig sein, die Dehydrierung mit vergleichsweise geringem Umsatz (quasi) adiabatisch durchzuführen. Das heißt, man wird das Reaktionsgasausgangsgemisch in der Regel zunächst auf eine Temperatur von 500 bis 700°C (beziehungsweise von 550 bis 650°C) erhitzen (zum Beispiel durch Direktbefeuern der es umgebenden Wandung). Im Normalfall wird dann ein einziger adiabater Durchgang durch ein Katalysatorbett ausreichend sein, um den gewünschten Umsatz zu erzielen, wobei
- 15 sich das Reaktionsgasgemisch um etwa 30°C bis 200°C (je nach Umsatz und Verdünnung) abkühlen wird. Ein Beisein von Wasserdampf als Wärmeträger macht sich auch unter dem Gesichtspunkt einer adiabaten Fahrweise vorteilhaft bemerkbar. Die niedrigere Reaktionstemperatur ermöglicht längere Standzeiten des verwendeten Katalysatorbetts.

- 25 Prinzipiell ist die heterogen katalysierte Dehydrierung mit vergleichsweise geringem Umsatz, ob adiabatisch oder isotherm gefahren, sowohl in einem Festbettreaktor als auch in einem Wanderbett- oder Wirbelbettreaktor durchführbar.

- 30 Bemerkenswerterweise ist beim erfindungsgemäßen Verfahren zu ihrer Realisierung, insbesondere im adiabatischen Betrieb, ein einzelner Schachtofenreaktor als Festbettreaktor ausreichend, der vom Reaktionsgasgemisch axial und/oder radial durchströmt wird.

- 35 Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um ein einziges geschlossenes Reaktionsvolumen, zum Beispiel einen Behälter, dessen Innendurchmesser 0,1 bis 10 m, eventuell auch 0,5 bis 5 m beträgt und in welchem das Katalysatorfestbett auf einer Trägervorrichtung (zum Beispiel ein Gitterrost) aufgebracht ist. Das mit Katalysator beschickte Reaktionsvolumen, das im adiabaten Betrieb wärmeisoliert ist, wird dabei mit dem heißen, gesättigten Kohlenwasserstoff K enthaltenden, Reaktionsgas axial durchströmt.
- 40

Die Katalysatorgeometrie kann dabei sowohl kugelförmig als auch ringförmig oder strangförmig sein. Da in diesem Fall das Reaktionsvolumen durch einen sehr kostengünstigen Apparat zu realisieren ist, sind alle Katalysatorgeometrien, die einen besonders niedrigen Druckverlust aufweisen, zu bevorzugen. Das sind vor allem Katalysatorgeometrien, die zu einem großen Hohlraumvolumen führen oder strukturiert aufgebaut sind, wie zum Beispiel Monolithe bzw. Wabenkörper. Zur Verwirklichung einer radialen Strömung des gesättigten Kohlenwasserstoff K enthaltenden Reaktionsgases kann der Reaktor zum Beispiel aus zwei in einer Mantelhülle befindlichen, konzentrisch ineinander gestellten, zylindrischen Gitterrosten bestehen und die Katalysatorschüttung in deren Ringspalt angeordnet sein. Im adiabaten Fall wäre die Metallhülle gegebenenfalls wiederum thermisch isoliert.

Als Katalysatorbeschickung für eine heterogen katalysierte Dehydrierung mit vergleichsweise geringem Umsatz bei einmaligem Durchgang eignen sich insbesondere die in der DE-A 199 37 107 offenbarten, vor allem alle beispielhaft offenbarten, Katalysatoren.

Nach längerer Betriebsdauer sind vorgenannte Katalysatoren zum Beispiel in einfacher Weise dadurch regenerierbar, dass man bei einer Eintrittstemperatur von 300 bis 600°C, häufig bei 400 bis 550°C, zunächst in ersten Regenerierungsstufen mit Stickstoff und/oder Wasserdampf (bevorzugt) verdünnte Luft über das Katalysatorbett leitet. Die Katalysatorbelastung mit Regeneriergas kann dabei z.B. 50 bis 10000 h<sup>-1</sup> und der Sauerstoffgehalt des Regeneriergases 0,5 bis 20 Vol.-% betragen.

In nachfolgenden weiteren Regenerierungsstufen kann unter ansonsten gleichen Regenerierbedingungen als Regeneriergas Luft verwendet werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig empfiehlt es sich, den Katalysator vor seiner Regenerierung mit Inertgas (zum Beispiel N<sub>2</sub>) zu spülen.

Anschließend ist es in der Regel empfehlenswert, noch mit reinem molekularem Wasserstoff oder mit durch Inertgas (vorzugsweise Wasserdampf) verdünntem molekularem Wasserstoff (der Wasserstoffgehalt sollte  $\geq 1$  Vol.-% betragen) im ansonsten gleichen Bedingungsraaster zu regenerieren.

Die heterogen katalysierte Dehydrierung mit vergleichsweise geringem Umsatz ( $\leq 30$  mol-%) kann in allen Fällen bei den gleichen Katalysatorbelastungen (sowohl das Reaktionsgas insgesamt, als auch den in selbigem enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoff K betreffend) betrieben werden wie die Varianten mit hohem Umsatz ( $> 30$  mol-%). Diese Belastung mit Reaktionsgas kann zum Beispiel 100 bis 10000 h<sup>-1</sup>, häufig 300 bis 5000 h<sup>-1</sup>, das heißt vielfach etwa 500 bis 3000 h<sup>-1</sup> betragen.

In besonders eleganter Weise lässt sich die heterogen katalysierte Dehydrierung mit vergleichsweise geringem Umsatz in einem Hordenreaktor verwirklichen.

- 5 Dieser enthält räumlich aufeinanderfolgend mehr als ein die Dehydrierung katalysierendes Katalysatorbett. Die Katalysatorbettanzahl kann 1 bis 20, zweckmäßig 2 bis 8, aber auch 3 bis 6 betragen. Die Katalysatorbetten sind vorzugsweise radial oder axial hintereinander angeordnet. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird in einem solchen Hordenreaktor der Katalysatorfestbetttyp angewendet.

10

Im einfachsten Fall sind die Katalysatorfestbetten in einem Schachtofenreaktor axial oder in den Ringspalten von zentrisch ineinandergestellten zylindrischen Gitterrosten angeordnet. Es ist jedoch auch möglich, die Ringspalte in Segmenten übereinander anzuordnen und das Gas nach radialem Durchtritt in einem Segment in das nächste darüber- oder darunterliegende Segment zu führen.

15

- 20 In zweckmäßiger Weise wird das Reaktionsgasgemisch auf seinem Weg von einem Katalysatorbett zum nächsten Katalysatorbett, zum Beispiel durch Überleiten mit heißen Gasen erhitze Wärmetauscherrippen oder durch Leiten durch mit heißen Brenngasen erhitze Rohre, im Hordenreaktor einer Zwischenerhitzung unterworfen.

- 25 Wird der Hordenreaktor im übrigen adiabatisch betrieben, ist es für die gewünschten Umsätze ( $\leq 30$  mol-%) insbesondere bei Verwendung der in der DE-A 199 37 107 beschriebenen Katalysatoren, insbesondere der beispielhaften Ausführungsformen, ausreichend, das Reaktionsgasgemisch auf eine Temperatur von 450 bis 550°C vorerhitzt in den Dehydrierreaktor zu führen und innerhalb des Hordenreaktors in diesem Temperaturbereich zu halten. Das heißt, die gesamte Dehydrierung ist so bei äußerst niedrigen Temperaturen zu verwirklichen, was sich für die Standzeit der Katalysatorfestbetten zwischen zwei Regenerierungen als besonders günstig erweist.

30

- Noch geschickter ist es, die vorstehend geschilderte Zwischenerhitzung auf direktem Weg durchzuführen (autotherme Fahrweise). Dazu wird dem Reaktionsgasgemisch entweder bereits vor Durchströmung des ersten Katalysatorbettes und/oder zwischen den nachfolgenden Katalysatorbetten in begrenztem Umfang molekularer Sauerstoff zugesetzt. Je nach verwendetem Dehydrierkatalysator wird so eine begrenzte Verbrennung der im Reaktionsgasgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls bereits auf der Katalysatoroberfläche abgeschiedener Kohle beziehungsweise kohleähnlicher Verbindungen und/oder von im Verlauf der heterogen katalysierten Dehydrierung gebildetem und/oder dem Reaktionsgasgemisch zugesetztem Wasserstoff bewirkt (es kann auch anwendungstechnisch zweckmäßig sein, im Hordenreaktor Ka-

40

06-JUN-2003 15:47

BASF AG GUX/D C006

+49 621 6021925 S.120/126

BASF Aktiengesellschaft

20030231

PF 54435 US

## 13

- talysatorbetten einzufügen, die mit Katalysator beschickt sind, der spezifisch (selektiv) die Verbrennung von Wasserstoff (und/oder von Kohlenwasserstoff) katalysiert (als solche Katalysatoren kommen zum Beispiel jene der Schriften US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 und US-A 5 563 314 in
- 5 Betracht; beispielsweise können solche Katalysatorbetten in alternierender Weise zu den Dehydrierkatalysator enthaltenden Betten im Hordenreaktor untergebracht sein). Die dabei freigesetzte Reaktionswärme ermöglicht so auf quasi autotherme Weise eine nahezu isotherme Betriebsweise der heterogen katalysierten Dehydrierung. Mit zunehmender gewählter Verweilzeit des Reaktionsgases im Katalysatorbett ist so eine
- 10 Dehydrierung bei abnehmender oder im wesentlichen konstanter Temperatur möglich, was besonders lange Standzeiten zwischen zwei Regenerierungen ermöglicht.

- In der Regel sollte eine wie vorstehend beschriebene Sauerstoffeinspeisung so vorgenommen werden, dass der Sauerstoffgehalt des Reaktionsgasgemisches, bezogen auf
- 15 die darin enthaltene Menge an gesättigtem Kohlenwasserstoff K, 0,5 bis 30 Vol.-% beträgt. Als Sauerstoffquelle kommen dabei sowohl reiner molekularer Sauerstoff oder mit Inertgas, zum Beispiel CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Edelgase, verdünnter Sauerstoff, insbesondere aber auch Luft, in Betracht. Die resultierenden Verbrennungsgase wirken in der Regel zusätzlich verdünnend und fördern dadurch die heterogen katalysierte Dehydrierung.
- 20

- Die Isothermie der heterogen katalysierten Dehydrierung lässt sich dadurch weiter verbessern, dass man im Hordenreaktor in den Räumen zwischen den Katalysatorbetten geschlossene, vor ihrer Füllung günstigerweise aber nicht notwendigerweise evakuierte, Einbauten (zum Beispiel rohrförmige), anbringt. Derartige Einbauten können
- 25 auch ins jeweilige Katalysatorbett gestellt werden. Diese Einbauten enthalten geeignete Feststoffe oder Flüssigkeiten, die oberhalb einer bestimmten Temperatur verdampfen oder schmelzen und dabei Wärme verbrauchen und dort, wo diese Temperatur unterschritten wird, wieder kondensieren und dabei Wärme freisetzen.

- 30 Eine Möglichkeit, das Reaktionsgasausgangsgemisch für die heterogen katalysierte Dehydrierung auf die benötigte Reaktionstemperatur zu erwärmen, besteht auch darin, einen Teil des darin enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffs K und/oder H<sub>2</sub> mittels molekularem Sauerstoff zu verbrennen (zum Beispiel an geeigneten spezifisch wirkenden Verbrennungskatalysatoren, zum Beispiel durch einfaches Überleiten und/oder
- 35 Durchleiten) und mittels der so freigesetzten Verbrennungswärme die Erwärmung auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bewirken. Die resultierenden Verbrennungsprodukte, wie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O sowie das den für die Verbrennung benötigten molekularen Sauerstoff gegebenenfalls begleitendes N<sub>2</sub> bilden vorteilhaft inerte Verdünnungsgase.

40

## 14

Besonders elegant lässt sich die vorgenannte Wasserstoffverbrennung wie in der DE-A 10211275 beschrieben realisieren. D.h., in einem Verfahren der kontinuierlichen heterogen katalysierten partiellen Dehydrierung von gesättigtem Kohlenwasserstoff K in der Gasphase, bei dem

5

– einer Reaktionszone ein den zu dehydrierenden gesättigten Kohlenwasserstoff K enthaltendes Reaktionsgas kontinuierlich zugeführt wird,

– das Reaktionsgas in der Reaktionszone über wenigstens ein Katalysatorfestbett geführt wird, an welchem durch katalytische Dehydrierung molekularer Wasserstoff und wenigstens partiell dehydrierter Kohlenwasserstoff K gebildet werden,

10

– dem Reaktionsgas vor und/oder nach Eintritt in die Reaktionszone wenigstens ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas zugesetzt wird,

15

– der molekulare Sauerstoff in der Reaktionszone im Reaktionsgas enthaltenen molekularen Wasserstoff teilweise zu Wasserdampf oxidiert und

– der Reaktionszone ein Produktgas entnommen wird, das molekularen Wasserstoff, Wasserdampf, partiell dehydrierten Kohlenwasserstoff K und gesättigten (zu dehydrierenden) Kohlenwasserstoff K enthält,

20

das dadurch gekennzeichnet ist, dass das der Reaktionszone entnommene Produktgas in zwei Teilmengen identischer Zusammensetzung aufgeteilt und eine der beiden Teilmengen als Kreisgas in die Dehydrierreaktionszone zurückgeführt und die andere Teilmenge erfindungsgemäß als Produktgasgemisch A weiterverwendet wird.

25

Vorstehend beschriebene Varianten der erfindungsgemäß anzuwendenden katalytischen Dehydrierung sind insbesondere dann anwendbar, wenn es sich bei dem zu Dehydrierenden gesättigten Kohlenwasserstoff K um Propan und/oder iso-Butan handelt.

30

Das Produktgasgemisch A und/oder das aus selbigem wie beschrieben zu erzeugende Produktgasgemisch A' kann nun in an sich bekannter Weise zur Beschickung einer heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation mit einem Gasgemisch B eingesetzt werden (vgl. eingangs zitierter Stand der Technik). Erfindungswesentlich ist nur, dass man das Produktgasgemisch A, das Produktgasgemisch A' und/oder das Gemisch B vorab der wenigstens einen heterogen katalysierten partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation einer mechanischen Trennoperation unterwirft, mit

35



## 15

der in diesen Gasgemischen enthaltene Feststoffpartikel aus diesen Gasgemischen abgetrennt werden können.

5 Als partielle Oxidation kommen für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere in Betracht die partielle Oxidation von Propen (erhalten durch partielle Dehydrierung von Propan) zu Acrolein und/oder Acrylsäure und die partielle Oxidation von Iso-Buten (erhalten durch partielle Dehydrierung von iso-Butan) zu Methacrolein und/oder Methacrylsäure.

10 Als partielle Ammoxidation kommen für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere in Betracht die partielle Ammoxidation von Propen zu Acrylnitril sowie die partielle Ammoxidation von iso-Buten zu Methacrylnitril.

## Beispiel

15

## 1. Dehydrierkatalysator

20 Auf die äußere und innere Oberfläche von  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$  Mischoxidträger (Stränge einer Länge im Bereich von 3 bis 8 mm und eines Durchmessers von 2 mm; hergestellt gemäß Beispiel 3 der DE-A 10219879) wurde in ähnlicher Weise wie in der DE-A 10219879 beschrieben eine Pt/Sn-Legierung aufgebracht, die mit den Elementen Cs, K und La in oxidischer Form promoviert war. Die Elementstöchiometrie (Massenverhältnis) war:  $\text{Pt}_{0,3}\text{Sn}_{0,6}\text{La}_{0,0}\text{Cs}_{0,6}\text{K}_{0,2}(\text{ZrO}_2)_{66,3}(\text{SiO}_2)_{7,1}$ .

25 Das Aufbringen der wie beschrieben promovierten Legierung erfolgte durch Tränken des gesplitteten Trägers mit Salzlösungen der entsprechenden Metalle und anschließende thermische Behandlung (1,5 h) bei 560°C im Luftstrom. Im Rahmen der thermischen Behandlung wurden sowohl die Aktivkomponenten Pt und Sn als auch die Promotoren in ihre oxidische Form überführt. Im nachfolgend beschriebenen Dehydrierreaktor befindlich wurden die Aktivkomponenten des Katalysatorvorläufers wie nachfolgend beschrieben im Wasserstoffstrom bei 500°C unter Erhalt des aktiven Katalysators zu den Metallen reduziert.

35

## 2. Dehydrierreaktor (C330)

40 Mit 650 ml (762 g) des wie vorstehend beschrieben erhaltenen Katalysatorvorläufers wurde ein vertikal stehender Rohrreaktor (Rohrlänge: 2049 mm, Wanddicke: 7 mm, Innendurchmesser: 41 mm, Material: innen-alonisiertes (d.h., mit Aluminiumoxid beschichtetes) Stahlrohr) wie folgt beschickt (von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl aufsitzend):

299 mm Ringe aus Steatit (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser = 7 mm x 3 mm x 4 mm), dann 50 mm Steatitkugeln eines Durchmessers von 4 – 5 mm, dann 25 mm Steatitkugeln eines Durchmessers von 1,5 – 2,5 mm, dann 500 mm Katalysatorvorläufer, dann 50 mm Steatitkugeln eines Durchmessers von 4 – 5 mm, dann 1080 mm Ringe aus Steatit (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser = 7 mm x 3 mm x 4 mm). Als Steatit wurde Steatit C-220 der Fa. CeramTec eingesetzt. Die Beheizung des Reaktionsrohres erfolgte (elektrisch) mittels eines Heizwendelofens der Fa. HTM Reetz (In den das Reaktionsrohr eingebracht war) in vier von unten nach oben unmittelbar aufeinanderfolgenden Heizzonen, von denen sich jede auf eine Länge von 2 x 220 cm erstreckte. Zwischen der Rohroberfläche und den Heizwendeln befand sich ein Luftspalt von ca. 72,5 mm Breite. Von unten nach oben war das Reaktionsrohr auf einer Länge von 1000 mm auf seiner Außenwand mit einem mikroporösen Isoliermaterial vom Typ MPS-Super G der Fa. Mientherm, DE und der Schichtdicke 100 mm umhüllt (quasidiabater Reaktionsteil). In diesem Bereich fungierte die Beheizung lediglich als Stützheizung, während sie im oberen Bereich der direkten Beheizung des Rohrabchnitts diente.

Von oben nach unten war im Reaktionsrohr zentriert auf einer Länge 1,50 m eine Thermohülse. (Außendurchmesser = 6 mm, Innendurchmesser = 4 mm zur Aufnahme mehrerer Thermolemente eingeführt.

Von unten nach oben war in entsprechender Weise eine Thermohülse der Länge 60 cm ins Reaktionsrohr eingeführt.

Die Aktivierung des Katalysatorvorläufers im Wasserstoffstrom erfolgte wie in Beispiel 1 der DE-A 10211275 beschrieben.

### 3. Versuchsanlage

Als heterogen katalysiert zu dehydrierender Kohlenwasserstoff wurde Propan bzw. n-Butan (im Folgenden = Liquefied Petroleum Gas = LPG genannt) verwendet.

Die Versuchsanlage setzte sich aus 4 Teilen zusammen:

- Dosiereinheit;
- Reaktoreinheit;
- Kreislageinheit; und
- Austrageinheit.

06-JUN-2003 15:50

BASF AG GUX/D C006

+49 621 6021925 S.124/126

BASF Aktiengesellschaft

20030231

PF 54435 US

## 17

In der Dosiereinheit wurden die flüssigen Ausgangsstoffe LPG und Wasser (bedarfsweise im Stickstoffstrom) über einen Verdampfer W100 geleitet und in selbigem in die Gasphase überführt. Hinter dem Verdampfer konnte dem im Verdampfer erzeugten Gasgemisch bedarfsweise Luft, molekularer Sauerstoff und molekularer Wasserstoff unter Erhalt des gewünschten frischen Ausgangsgemisches zugemischt werden.

In der Reaktoreinheit wurde das frische Ausgangsgemisch (gegebenenfalls im Gemisch mit Kreisgas) in einem Vorerhitzer (Wärmetauscher) W200 auf eine Temperatur von 400 bis 500°C aufgeheizt und anschließend in den beschriebenen Dehydrierreaktor C330 geführt (von oben nach unten). Die Heizzonen wiesen dabei von oben nach unten die folgenden Temperaturen auf: 500°C, 550°C, 650°C und 550°C. Der Eingangsdruck in den Dehydrierreaktor wurde zu 2 bar gewählt.

Das den Dehydrierreaktor verlassende Produktgasgemisch A wurde durch einen luftgekühlten Wärmetauscher geführt und auf 300°C abgekühlt. Anschließend wurde es über ein Leitrohr ganz oder teilweise in den Austragsteil geleitet und in selbigem weiterverarbeitet. Wurde nur eine Teilmenge des abgekühlten Produktgasgemisches A in den Austragsteil geführt, wurde die verbleibende Teilmenge der Kreisgaseinheit zugeführt.

In selbiger wurde die im Kreis geführte Teilmenge des Produktgasgemisches A in einem mit Wärmeträgeröl betriebenen Wärmetauscher W420 zunächst auf 150°C weiter abgekühlt, nachfolgend in einem Kompressor V440 auf 2 bar rückverdichtet und dann nach Durchlaufen eines Wärmetauschers W460, wo es auf 300°C erwärmt wurde, vor dem Vorerhitzer W200 mit frischem Ausgangsgasgemisch vereint (und dann dem Vorerhitzer zugeführt).

## 4. Ergebnis

Die Versuchsanlage wurde über einen Zeitraum von 3 Monaten im wesentlichen kontinuierlich betrieben. Insgesamt wurden 26 Reaktionszyklen durchgeführt. Nach jedem Reaktionszyklus wurde eine Regenerierung des Dehydrierkatalysators gemäß der DE-A 10028582 mit der Abfolge Spülen, Abbrennen, Spülen, Reduzieren durchgeführt. Innerhalb eines Reaktionszyklus (die kürzeste Zeitdauer eines Reaktionszyklus betrug 3 h und die längste Zeitdauer eines Reaktionszyklus betrug 100 h) wurden die Bedingungen konstant gehalten. Die Bedingungen aller Zyklen lagen in folgendem Raster:

Kohlenwasserstoff:	LPG;
Zyklusdauer:	3 – 100 h;
LPG-Menge:	500 – 2000 g/h;

06-JUN-2003 15:51

BASF AG GUX/D 0006

+49 621 6021925 S.125/126

BASF Aktiengesellschaft

20030231

PF 54435 US

18

- Frishwasserdampf:** 500 – 1000 g/h;  
**Stickstoff:** 0 – 50 NI/h;  
**Luft:** 0 – 375 NI/h;  
**Wasserstoff:** 0 – 150 NI/h;
- 5 **Temperatur der Heizzonen:** 500°C, 550°C, 550°C und 550°C;  
**Eingangsdruck:** 2 bar  
**Kreisgasverhältnis:** 0 oder 5 (Verhältnis aus im Kreis geführter Menge zu ausgelassener Menge)
- 10 Die Teile der Versuchsanlage, die Temperaturen von bis zu 300°C ausgesetzt waren, waren aus V2A Stahl gefertigt. Die Teile der Versuchsanlage, die Temperaturen oberhalb von 300°C ausgesetzt waren, waren aus 1.4841 Stahl gefertigt.
- 15 Nach Beendigung der Versuchsreihe wurde in allen von Kreisgas und von Produktgasgemisch A durchströmten Teilen der Versuchsanlage in beträchtlichen Mengen Flugrost festgestellt. Ursächlich rührte er von einem Rosten des Leitrohres her, in welchem (offensichtlich durch die vorherige Abkühlung des Produktgasgemisches A bedingt) Wasser auskondensiert war.
- 20 Die Analyse des Flugrostes mittels Atomabsorptionsspektroskopie ergab neben den erwarteten Bestandteilen Fe, Ni und Cr auch Anteile an Zr, Si und Pt, die nur aus dem Dehydrierkatalysator stammen konnten. Insgesamt wies die analysierte Rostprobe folgende Elementmengen auf:
- 25 **Kohlenstoff:** 1,5 g/100 g;  
**Al:** 2,2 g/100 g;  
**Cr:** 2,6 g/100 g;  
**Fe:** 13,1 g/100 g;  
**Mg:** 10,6 g/100 g;
- 30 **Ni:** 1,9 g/100 g;  
**Pt:** 0,019 g/100 g;  
**Si:** 20,6 g/100 g;  
**Zr:** 0,17 g/100 g.
- 35 In einer Analyse einer punktuell entnommenen Probe von Produktgasgemisch A konnten Zr, Si und Pt nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich liegen die enthaltenen Mengen unterhalb der Nachweisgrenze.

Received at: 9:51AM; 6/6/2003

60476166.060603

06-JUN-2003 15:51

BASF AG GUX/D 0006

+49 621 6021925 S.126/126

**BASF Aktiengesellschaft**

**20030231**

**PF 54435 US**

**Verfahren zur Herstellung von wenigstens einem partiellen Oxidations- und/oder Am-  
moxidationsprodukt eines Kohlenwasserstoffs**

**Zusammenfassung**

**5**

Ein Verfahren zur Herstellung wenigstens eines partiellen Oxidations- und/oder Am-  
moxidationsproduktes eines Kohlenwasserstoffs, bei dem man wenigstens einen gesättig-  
ten Kohlenwasserstoff K heterogen katalysiert partiell dehydriert und das dabei resul-  
tierende, den partiell dehydrierten Kohlenwasserstoff K enthaltende, Produktgasge-  
misch A als solches oder in modifizierter Form zur heterogen katalysierten partiellen

**10**

Oxidation und/oder Ammoxidation des im Produktgasgemisch A enthaltenen partiell  
dehydrierten Kohlenwasserstoff verwendet, wobei zwischen das Produktgasgemisch A  
und die heterogen katalysierte partielle Oxidation und/oder Ammoxidation mindestens  
eine mechanische Trennoperation geschaltet ist.

GESAMT SEITEN 126

# United States Patent & Trademark Office

## Office of Initial Patent Examination

Application papers not suitable for publication

SN 60,476,166 Mail Date 06-06-03

- ☒ Non-English Specification
- ☐ Specification contains drawing(s) on page(s) \_\_\_\_\_ or table(s) \_\_\_\_\_
- ☐ Landscape orientation of text ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Handwritten ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ More than one column ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Improper line spacing ☐ Specification ☐ Claims ☐ Abstract
- ☐ Claims not on separate page(s)
- ☐ Abstract not on separate page(s)
- ☐ Improper paper size -- Must be either A4 (21 cm x 29.7 cm) or 8-1/2"x 11"
- ☐ Specification page(s) \_\_\_\_\_ ☐ Abstract
- ☐ Drawing page(s) \_\_\_\_\_ ☐ Claim(s)
- ☐ Improper margins
- ☐ Specification page(s) \_\_\_\_\_ ☐ Abstract
- ☐ Drawing page(s) \_\_\_\_\_ ☐ Claim(s)
- ☐ Not reproducible
- | <u>Reason</u>                                 | <u>Section</u>                                       |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> Paper too thin       | <input type="checkbox"/> Specification page(s) _____ |
| <input type="checkbox"/> Glossy pages         | <input type="checkbox"/> Drawing page(s) _____       |
| <input type="checkbox"/> Non-white background | <input type="checkbox"/> Abstract                    |
|   | <input type="checkbox"/> Claim(s)                    |
- ☐ Drawing objection(s)
- ☐ Missing lead lines, drawing(s) \_\_\_\_\_
- ☐ Line quality is too light, drawing(s) \_\_\_\_\_
- ☐ More than 1 drawing and not numbered correctly
- ☐ Non-English text, drawing(s) \_\_\_\_\_
- ☐ Excessive text, drawing(s) \_\_\_\_\_
- ☐ Photographs capable of illustration, drawing(s) \_\_\_\_\_